SÉRIE B, N° 11
N° D'ORDRE : 21

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Robert CARRIÉ

Agrégé de l'Université
Chargé d'enseignement à la Faculté des Sciences de RENNES

◆

1re THÈSE : CONTRIBUTION A LA SYNTHÈSE ET A L'ÉTUDE PHYSICOCHIMIQUE DE QUELQUES CYANO-2 PROPÈNE-2 OATES D'ÉTHYLE ET DE LEURS DÉRIVÉS.

2e THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 5 Avril 1962
devant la Commission d'examen

M. H. LE MOAL ..... *Président.*

MM. Ch. PRÉVOST .....
F. SALMON-LEGAGNEUR ..... } *Examinateurs.*
J. VÈNE .....
M. VACHER .....

●

IMPRIMERIE COMMERCIALE
RENNES
1962

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544724_0006

SÉRIE B, N° 11
N° D'ORDRE : 21

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Robert CARRIÉ
Agrégé de l'Université
Chargé d'enseignement à la Faculté des Sciences de RENNES

◆

1re THÈSE : CONTRIBUTION A LA SYNTHÈSE ET A L'ÉTUDE PHYSICOCHIMIQUE DE QUELQUES CYANO-2 PROPÈNE-2 OATES D'ÉTHYLE ET DE LEURS DÉRIVÉS.

2e THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Soutenues le 5 Avril 1962
devant la Commission d'examen

M. H. LE MOAL ..... *Président.*

MM. Ch. PRÉVOST .....
F. SALMON-LEGAGNEUR .....
J. VÈNE ..... *Examinateurs.*
M. VACHER .....

IMPRIMERIE COMMERCIALE
RENNES
1962

UNIVERSITÉ DE RENNES

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen ..... M. MARTIN

Assesseurs ..... M. VILLERET, M. MAILLET

Doyens Honoraires .....MM. BOUZAT, MILON, TRÉHIN, SCHMITT, LE MOAL

Professeurs Honoraires .....MM. BOUZAT, CONDUCHÉ, ANTOINE, FREYMANN, ROHMER, TRÉHIN

PROFESSEURS

Mlle CHARPENTIER Marie	Sciences Mathématiques
M. GLAESER Georges	
M. GUÉRINDON Jean	
Mlle LIBERMANN Paulette	
M. MARTIN Yves	
M. LE BOT Jean	Sciences Physiques
M. LE MONTAGNER Serge	
M. MEVEL Jean-Yves	
M. MONOD-HERZEN Gabriel	
M. ROBIN Stéphane	
M. VACHER Michel	
M. VIGNERON Léopold	
M. LEVAS Emile	Sciences Chimiques
M. PELTIER Daniel	
M. PRIGENT Jacques	
M. SALMON-LEGAGNEUR François..	
M. VALLET Pierre	
M. VÈNE Jean	
M. HAGÈNE Philippe	Sciences Biologiques
M. MAILLET Pierre	
M. NICOLLON DES ABBAYES Henri	
M. POISSON Raymond	
M. RICHARD Gaston	
M. VILLERET Serge	

M. MILON Yves Mlle RENAUD Alzine	Sciences de la Terre

MAITRES DE CONFÉRENCES

M. BENZÉCRI Jean-Paul Mme BENZÉCRI née LEROY M. BOCLÉ Jean Mlle DELAVAULT Huguette M. MÉTIVIER Michel M. QUERRÉ Julien M. RIGUET Jacques	Sciences Mathématiques
M. GALATRY Louis M. JOHANNIN Pierre Mme JOHANNIN Andrée M. MEINNEL Jean Mme ODIOT Simone Mme ROBIN Simone	Sciences Physiques
M. FOUCAUD André M. GUÉRILLOT Claude M. LANG Jean	Sciences Chimiques
M. ALLEGRET Paul M. BOISTEL Jacques M. CLAUSTRES Georges Mlle GOAS Marie M. RAZET Pierre	Sciences Biologiques
Mlle DURAND Suzanne M. PHILIPPOT André	Sciences de la Terre

Secrétaire Principal de la Faculté .. M. BOURDIGUEL Robert

A MON MAITRE

MONSIEUR LE RECTEUR H. LE MOAL

Hommage de ma profonde gratitude.

CONTRIBUTION A LA SYNTHESE ET A L'ETUDE PHYSICOCHIMIQUE DE QUELQUES CYANO-2 PROPENE-2 OATES D'ETHYLE ET DE LEURS DERIVES

GENERALITES

Depuis la préparation de l'acide diphényl-2,2 butanedioïque réalisée en 1939 par F. Salmon-Legagneur (1), la synthèse de divers acides succiniques dissymétriquement substitués et l'étude des relations entre :

leurs propriétés chimiques et physicochimiques d'une part,

la dissymétrie de leur structure d'autre part,

ont fait l'objet de nombreux travaux.

En 1937, Cope et ses collaborateurs réussissent la synthèse des cyano-2 propène-2 oates d'éthyle substitués de formule générale (I)

$$(R)(R')\overset{3}{C}=\overset{2}{C}(CN).\overset{1}{C}O_2C_2H_5 \qquad (I)$$

par condensation de la cétone correspondante et du cyanacétate d'éthyle. Celle-ci ouvrait une voie nouvelle d'accès aux diacides cherchés. En effet, Smith et Horwitz (2) en 1949, puis Cragoe, Robb et Sprague (3) en 1950, obtenaient par addition de l'acide cyanhydrique sur le composé (I), un certain nombre de dicyano-propanoates d'éthyle substitués de formule générale (II)

$$(R)(R')\overset{3}{C}(CN).\overset{2}{C}H(CN).\overset{1}{C}O_2C_2H_5 \qquad (II)$$

qui, par hydrolyse en milieu acide, conduisaient aux acides succiniques disubstitués.

Cependant, l'impossibilité d'obtenir par la technique de Cragoe les diacides pour lesquels R ou R' = $C_6H_5.CH_2$, en raison de leur cyclisation en tétralones, et l'intérêt des dérivés azotés intermé-

diaires (dinitriles, amides nitriles, imides, acides amides) amenaient dès 1951 H. Le Moal et ses collaborateurs (4) (5) (6) (7), à tenter avec succès l'hydrolyse alcaline ménagée ou totale de quelques dicyanopropanoates d'éthyle substitués. Aucune étude systématique de cette hydrolyse n'avait été faite jusqu'alors et nombre d'observations ou d'anomalies restaient sans explication.

C'est pourquoi il nous a paru intéressant d'effectuer des recherches dans le but de lever certaines indéterminations et de préciser les meilleures conditions d'obtention des diacides succiniques disubstitués.

Telle a été l'idée générale de base de ce travail.

La recherche des conditions optimales nous a permis en outre d'établir le mécanisme réactionnel d'évolution générale des composés (II) en milieu basique et de fixer les différentes étapes de leur saponification en diacides.

Il a été possible de ce fait :

1°) D'isoler et de caractériser un certain nombre de dérivés azotés intermédiaires,

2°) De mettre en évidence la réaction équilibrée de décyanuration des esters dinitriles (II). L'ester nitrile éthylénique (I) formé se transforme, à son tour, dans le milieu réactionnel, suivant deux voies parallèles :

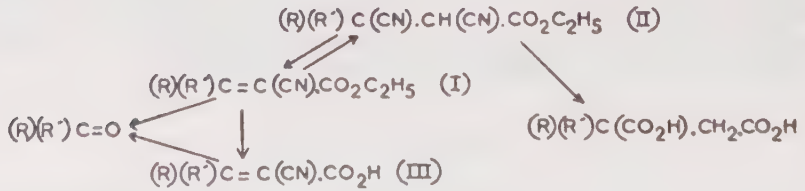
a) la coupure de la double liaison conduit à la cétone correspondante,

b) la saponification de la fonction ester donne l'acide nitrile éthylénique de formule (III)

$$(R)(R')C = C(CN).CO_2H \quad (III)$$

lui-même instable hors de certaines limites de pH.

Les diverses réactions rencontrées peuvent être représentées par le schéma global suivant :



La décyanuration, qui limite le rendement en diacide, et l'évolution des composés éthyléniques formés (I) et (III), qui lui succèdent, ont retenu tout particulièrement notre attention. Nous

avons cherché à préciser l'influence du milieu et de la structure des composés, c'est-à-dire de la nature de R et R', sur les différentes réactions observées.

Dans ce but, nous avons été conduits à étudier la cinétique de l'addition nucléophile des ions CN^- sur les esters (I) et celle des ions OH^- sur les composés éthyléniques (I) et (III), les réactifs nucléophiles se fixant sur le carbone en position 3.

Ce travail a été particulièrement délicat, car un même composé peut donner lieu simultanément à deux, voire même trois réactions. Nous avons suivi la cinétique par dosage spectrophotométrique des composés en ultra-violet.

Mis à part les remarquables travaux de Braude et de ses collaborateurs (8) (9) (10), cette technique qui convient parfaitement aux éthyléniques à structure conjuguée, semble avoir été assez peu utilisée. La mise au point de cette méthode de dosage a nécessité de nombreux essais préliminaires pour atteindre une précision acceptable malgré la relative complexité de la cinétique.

Pour apprécier l'influence des effets polaires et stériques des substituants R et R' sur la vitesse de l'addition nucléophile, nous avons fait le choix des radicaux explicités dans le tableau ci-dessous :

R	C_6H_5	para $X.C_6H_4$	C_6H_5	C_6H_5	$C_6H_5.CH_2$
R'	H	CH_3	C_6H_5	$C_6H_5.CH_2$	$C_6H_5.CH_2$

avec X = NO_2, Cl, H, CH_3, CH_3O

Les raisons suivantes ont guidé ce choix :

a) L'introduction d'un substituant, sur le noyau benzénique, en position para, constitue un moyen de modifier l'effet polaire d'un groupement, tout en laissant invariants les autres facteurs de structure.

b) Lorsque R = C_6H_5, la substitution de R' = H par des radicaux de dimensions spatiales variables, permet de préciser l'influence de leurs effets stériques sur la vitesse des réactions nucléophiles.

Dans le but de mieux évaluer les influences électroniques et stériques de R et R', et afin d'interpréter plus sûrement les résultats de la cinétique, nous avons procédé en outre à une étude physicochimique des composés (I), (II) et (III).

La mesure des constantes d'ionisation des esters dinitriles (II) et des acides éthyléniques (III) offre un moyen précieux pour estimer les effets polaires de R et R' et leur transmission par la chaîne carbonée. L'étude de l'absorption dans l'ultra-violet des composés éthyléniques, à structures conjuguées, (I) et (III), complète les résultats relatifs à l'ionisation. Elle met en évidence

l'importance des effets stériques internes, consécutifs à une double substitution en position 3 qui doit normalement se traduire par une inhibition de résonance. De plus, l'absorption ultra-violette et infra-rouge des esters nitriles éthyléniques (I) permet de préciser la nature de l'isomérie rencontrée pour ces composés et d'avancer des hypothèses sur la structure de chacun des isomères.

De plus, ce travail nous a fourni l'occasion d'aborder un certain nombre de problèmes secondaires, tel celui de l'influence des effets purement polaires sur l'ionisation de quelques acides succiniques préparés par nos soins. Enfin, il nous a suggéré quelques études intéressantes dépassant le cadre actuel de nos recherches et que nous avons seulement effleurées. Citons plus particulièrement les possibilités de synthèses offertes par les esters nitriles éthyléniques (I), possibilités qui ne semblent pas avoir été encore exploitées d'une manière systématique.

En conclusion son intérêt a été double :

1°) Au point de vue théorique, il convient de retenir l'étude des problèmes et les résultats relatifs :

a) à la cinétique des additions nucléophiles sur les doubles liaisons éthyléniques ; celle-ci n'a fait jusqu'à présent l'objet que de rares travaux (11),

b) à la stéréoisomérie des esters nitriles (I), à structure conjuguée. Ce genre de recherches connaît, à juste titre, la faveur de l'actualité (12) (13) (14).

2°) Au point de vue pratique, l'établissement et la discussion du mécanisme de l'hydrolyse alcaline des esters dinitriles (II) conduisent à fixer les meilleures conditions expérimentales, en vue d'obtenir, non seulement les acides succiniques disubstitués, mais aussi un grand nombre de composés azotés intéressants.

L'exposé de ce travail comprendra 5 parties :

1) Préparation et structure de quelques cyano-2 propène-2 oates d'éthyle substitués (I).
Etude du mécanisme de leur hydrolyse en milieu acide et basique.

2) Préparation et étude du mécanisme de l'hydrolyse alcaline des dicyano-2,3 propanoates d'éthyle substitués (II).
Obtention des acides succiniques correspondants.

3) Etude cinétique de l'hydrolyse alcaline et de la cyanuration des cyano-2 propène-2 oates d'éthyle substitués (I).

4) Détermination des constantes d'ionisation des esters dinitriles (II), des acides nitriles éthyléniques (III) et de quelques acides succiniques disubstitués.

5) Discussion et interprétation des résultats.

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Générale et MPC de la Faculté des Sciences de Rennes, sous la direction de M. le Professeur Le Moal, Recteur de l'Académie.

Qu'il nous soit permis d'exprimer à notre Maître, notre respectueuse gratitude pour les conseils éclairés qu'il nous a donnés, les encouragements qu'il n'a cessé de nous prodiguer et la bienveillante sollicitude qu'il nous a toujours témoignée.

Nous prions M. Prévost, Professeur à la Sorbonne et à l'Ecole Normale Supérieure, de bien vouloir trouver ici l'expression de notre profond respect et de notre reconnaissance pour l'accueil qu'il nous a réservé.

A MM. les Professeurs Salmon-Legagneur, Vène et Vacher, qui nous ont toujours montré les marques du plus bienveillant intérêt, nous adressons nos vifs remerciements pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant de faire partie du Jury.

PREMIERE PARTIE

PREPARATION ET STRUCTURE DE QUELQUES CYANO-2 PROPENE-2 OATES D'ETHYLE SUBSTITUES. ETUDE DU MECANISME DE LEUR HYDROLYSE ACIDE ET BASIQUE

GENERALITES

Les cyano-2 propène-2 oates d'éthyle substitués de formule générale (I), sont préparés par condensation des cétones (R) (R') C = O sur le cyanacétate d'éthyle, suivant la méthode de Cope modifiée (15) (3) (16), conformément au schéma :

$$(R)(R')C = O + H_2C\ (CN).CO_2.C_2H_5 \rightleftharpoons (R)(R')C = C(CN).\ CO_2\ C_2H_5 + H_2O$$

Lors de la synthèse des composés de formule (I) pour lesquels R = para $X.C_6H_4$ et R' = CH_3, deux esters nitriles éthyléniques de même formule brute peuvent être isolés. En outre, des quantités plus ou moins importantes de produits secondaires sont obtenues.

Nous nous sommes proposés, d'une part d'aborder l'étude de la structure des esters nitriles éthyléniques, d'autre part de préciser la nature des produits secondaires accompagnant ces esters. Les spectres d'absorption ultra-violets et infra-rouges des composés éthyléniques ont donné quelques renseignements intéressants, que nous avons cherché à interpréter.

L'hydrolyse alcaline ou acide des esters (I) conduit aux acides nitriles éthyléniques de formule générale (III) :

$$(R)(R')C = C(CN).CO_2H \qquad (III)$$

avec des rendements variables, suivant la nature de R et de R'. L'étude de son mécanisme réactionnel met en évidence l'existence de réactions parasites et permet de préciser les conditions expérimentales optimales, lors de la préparation des acides (III).

I. — PREPARATION DES ESTERS NITRILES ETHYLENIQUES (I)

La condensation des cétones sur le cyanacétate s'effectue en milieu benzénique. Le catalyseur utilisé est un mélange d'acétate d'ammonium et d'acide acétique. La technique de cette opération a été décrite antérieurement (4) (6).

Dans un ballon muni d'un séparateur de Dean et Stark et d'un réfrigérant ascendant, on place 0,1 mole de cétone, 80 cm^3 de benzène, 18,3 cm^3 d'acide acétique glacial, 7,6 g d'acétate d'ammonium sec et 20 cm^3 de cyanacétate d'éthyle (0,19 mole). Ce mélange est chauffé à reflux pendant 24 heures environ. Après refroidissement, lavage au carbonate de soude (environ N) puis à l'eau, la solution benzénique est séchée sur sulfate de sodium anhydre. Le benzène et le cyanacétate d'éthyle sont alors distillés sous vide et l'ester nitrile éthylénique restant est purifié par distillation sous pression réduite ou par cristallisation.

Les modifications apportées à ce mode opératoire général seront signalées dans chaque cas.

1) CYANO-2 PHÉNYL-3 PROPÈNE-2 OATE D'ÉTHYLE

$(R = C_6H_5, R' = H)$

Rendement 90 %. Le produit déjà signalé dans la littérature (17) à (22), fond à 50-51°, après recristallisation dans l'éthanol à 95°.

Cet ester a été également obtenu en condensant le benzaldéhyde sur le cyanacétate d'éthyle suivant une autre méthode également décrite par Cope (23). La réaction effectuée en milieu dioxannique avec la pipéridine comme catalyseur conduit à l'ester nitrile éthylénique avec des rendements pratiquement quantitatifs. La durée de réaction est relativement courte (2 à 3 heures) et la condensation est réalisée à la température ambiante.

L'avantage sur la méthode générale de Cope modifiée, décrite plus haut, est donc incontestable dans ce cas.

2) CYANO-2 PHÉNYL-3 BUTÈNE-2 OATE D'ÉTHYLE

$(R = C_6H_5, R' = CH_3)$

Ce composé a été préparé antérieurement par Cope, Cragoe et leurs collaborateurs (15) (3), et isolé sous forme huileuse.

Nous avons obtenu (24) cet ester pur, avec un rendement supérieur à celui des auteurs précédents (77-79 %). La distillation

sous 2 mm de mercure (136-137°) conduit à une huile. Cette huile refroidie laisse déposer des cristaux de même composition que l'huile primitive. Ces cristaux fondent à 46-47° après recristallisation dans l'éthanol à 95°. L'ester solide distille sous pression réduite et est récupéré sans transformation en huile.

3) CYANO-2 PARAMÉTHYLPHÉNYL-3 BUTÈNE-2 OATE D'ÉTHYLE ET CYANO-2 PARAMÉTHOXYPHÉNYL-3 BUTÈNE-2 OATE D'ÉTHYLE

($R = p\ X.C_6H_4$, $R' = CH_3$ avec $X = CH_3$ ou CH_3O)

Ces esters se comportent de la même façon que leur homologue non substitué.

Ils sont obtenus sous 2 formes : une forme solide, une forme huileuse.

$X = CH_3$ $E_{2mm} = 179\text{-}181°$ Rdt = 82-88 %

Recristallisée dans l'éthanol à 95°, la forme solide fond à 45° (bain de mercure).

$C_{14}H_{15}O_2N$	Calc. %	C	73,26	H	6,55	O	13,97	N 6,11
(mélange)	Tr.		73,23		6,65		14,10	6,24
F = 45°	Tr.		72,98		6,68		13,80	6,32

$X = CH_3O$ $E_{1\text{-}2mm} = 178\text{-}180°$ Rdt = 88-90 %

La forme solide fond à 67° (bain de mercure), après recristallisation dans l'éthanol à 95°.

$C_{14}H_{15}O_3N$	Calc. %	C	68,57	H	6,12	O	19,59	N 5,74
(mélange)	Tr.		68,32		6,07		19,82	5,76
F = 67°	Tr.		68,65		6,10		19,72	5,61

4) CYANO-2 PARANITROPHÉNYL-3 BUTÈNE-2 OATE D'ÉTHYLE

($R = p\ NO_2.C_6H_4$, $R' = CH_3$)

Le mode opératoire est légèrement modifié. Après chauffage à reflux pendant 24 heures, la solution benzénique contenant les produits de condensation est refroidie et versée dans un bécher. Après addition de 300 cm^3 d'eau, le bécher est maintenu au réfrigérateur pendant une journée et son contenu fréquemment agité.

Il cristallise alors un produit secondaire de la condensation, fondant entre 235 et 245° (4,5 g environ), souillé d'ester éthylénique en petite quantité. Après essorage de ce produit, le filtrat est décanté. La couche benzénique, lavée à l'eau, est séchée sur sulfate de soude et le benzène distillé sous vide. Le résidu de distillation, qui contient du cyanacétate d'éthyle, abandonne des cristaux (10,5 et 11,5 g) fondant entre 82 et 90°. Une fois

les cristaux essorés, le cyanacétate d'éthyle du filtrat est distillé sous la pression de 1 à 2 mm de mercure. Une petite quantité d'ester nitrile éthylénique, d'ailleurs très coloré, est à nouveau récupérée.

Le produit secondaire de condensation (F = 235-245°) dont la nature sera précisée plus loin (chapitre II) est obtenu avec un rendement de 22 à 26 %. Il est facilement séparé de l'ester nitrile éthylénique que l'on extrait, par l'éther, au soxhlet.

Le rendement final en ester nitrile est de 62 à 66 %.

Séparation des deux esters isomères : L'ester brut est recristallisé dans l'éthanol à 95°. Sa température de fusion est mal définie (82-90°). Par dissolution fractionnée et répétée dans l'éther on obtient une première séparation, la fraction la moins soluble fondant à 136-138°, la plus soluble à 88-90°. Les produits séparés sont recristallisés 2 fois dans l'alcool à 95°. On isole ainsi deux isomères dont les points de fusion sont 144° et 93-94°. Le mélange de ces deux composés, effectué dans les proportions les plus favorables, commence à fondre à 82-83°.

$C_{13}H_{12}O_4N_2$	Calc. %	C	60,00	H	4,61	O	24,61	N 10,77
F = 144°	Tr.		60,06		4,89		24,24	10,84
F = 93-94°	Tr.		60,26		4,77		24,24	10,56

5) CYANO-2 PARACHLOROPHÉNYL-3 BUTÈNE-2 OATE D'ÉTHYLE

$$(R = p\ Cl.C_6H_4,\ R' = CH_3)$$

Le mode opératoire général est utilisé. Après distillation du benzène, 3 à 4 g d'un produit secondaire souillé d'ester nitrile éthylénique sont essorés. Le filtrat est distillé sous vide. Lorsque le cyanacétate d'éthyle en excès a été éliminé, l'ester nitrile éthylénique distille à 163-165°, sous 2 à 3 mm de mercure. Par refroidissement le distillat cristallise. Le produit secondaire contenu dans le premier essorat (rendement 6 à 7 % par rapport à la cétone de départ) est séparé par épuisement à l'éther. Très peu soluble dans le solvant il est retiré pratiquement pur de la cartouche du soxhlet. Il fond à 217-219°. Sa structure sera précisée plus loin (chapitre II). La solution éthérée abandonne après évaporation un mélange des 2 esters isomères.

Séparation des deux isomères : La séparation est conduite de la manière indiquée précédemment pour l'homologue paranitré. L'emploi, lors des dernières cristallisations, du mélange éther-éther de pétrole, à la place d'éthanol à 95°, donne de meilleurs résultats.

$C_{13}H_{12}O_2NCl$	Calc. %	C	62,55	H	4,81	O	12,82	N 5,61 Cl 14,23
F = 88°	Tr.		62,51		4,94		12,86	5,75 14,39
F = 45°	Tr.		62,58		4,83		12,80	5,73 14,15

6) CYANO-2 PARAHYDROXYPHÉNYL-3 BUTÈNE-2 OATE D'ÉTHYLE

$(R = p\ OH.C_6H_4,\ R' = CH_3)$

La méthode générale est utilisée. Le résidu solide, obtenu après élimination du cyanacétate, est recristallisé dans le benzène.

Un seul ester a été obtenu F = 104° (Kofler) Rdt 85-89 %.

$C_{13}H_{13}O_3N$	Calc. %	C	67,53	H	5,63	O	20,77	N 6,06
	Tr.		67,51		5,61		20,59	6,25

7) CYANO-2 PARAAMINOPHÉNYL-3 BUTÈNE-2 OATE D'ÉTHYLE

$(R = p\ NH_2.C_6H_4,\ R' = CH_3)$

Deux modifications ont été apportées au mode opératoire habituel.

D'une part, le volume de benzène est porté à 150 cm³ afin de réaliser la condensation en milieu homogène. D'autre part, 11 cm³ de cyanacétate d'éthyle (au lieu de 20 cm³) sont utilisés, la distillation du cyanacétate en excès à l'issue de la condensation devenant impossible, par suite de la fragilité de l'ester aminé.

L'ester aminé est isolé après élimination du benzène. Recristallisé dans l'éthanol à 95°, il présente une coloration jaune serin et fond à 103° (Kofler).

$C_{13}H_{14}O_2N_2$	Calc. %	C	67,82	H	6,08	O	12,18	N 13,91
	Tr.		67,63		6,05		12,35	14,05

En plus des composés précédents, nous avons préparé suivant les données de la littérature les :

— cyano-2 diphényl-3,3 propène-2 oate d'éthyle
$R = R' = C_6H_5$ (15) (3)

— cyano-2 diphényl-3,4 butène-2 oate d'éthyle
$R = C_6H_5$; $R' = C_6H_5.CH_2$ (25) (6)

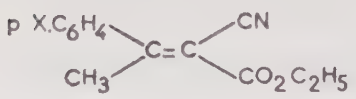
— benzyl-3 cyano-2 phényl-4 butène-2 oate d'éthyle
$R = R' = C_6H_5.CH_2$ (4)

II. — STRUCTURE DES COMPOSES RESULTANT DE LA CONDENSATION DES ACETOPHENONES PARASUBSTITUEES SUR LE CYANACETATE D'ETHYLE

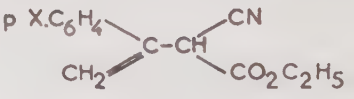
1) NATURE DE L'ISOMÉRIE DES ESTERS NITRILES ÉTHYLÉNIQUES (I)

($R = X.C_6H_4$, $R' = CH_3$)

L'existence de deux esters nitriles éthyléniques (I) de même formule brute peut résulter, soit d'un phénomène d'allotropie, soit d'une isomérie géométrique que laisse prévoir la formule (I), soit encore d'une isomérie de position de la double liaison, les deux esters nitriles isolés ayant dans ce cas les structures (I) et (I').



(I)

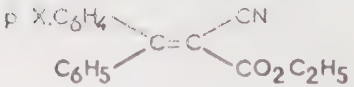


(I')

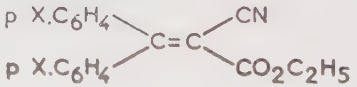
Les faits expérimentaux suivants montrent que l'isomérie est de nature géométrique :

a) Les deux esters nitriles éthyléniques ne peuvent être isolés que dans le cas où l'isomérie géométrique est possible.

Ainsi, lors de l'étude des esters pour lesquels $R = p\ X.C_6H_4$, $R' = C_6H_5$ et $R = R' = p\ X.C_6H_4$:



et



conduite parallèlement à notre travail de thèse (26), les 2 isomères n'ont été isolés que pour les monosubstitués sur le noyau benzénique ($R = p\ X.C_6H_4$, $R' = C_6H_5$). Cet exemple montre que l'isomérie géométrique seule peut exister, puisqu'il est impossible d'attribuer à ces composés une structure du type (I').

b) Les spectres ultra-violets et infra-rouges des deux composés de même formule brute dissous dans le même solvant, présentent des différences suffisamment nettes pour exclure d'autre part la possibilité d'un phénomène d'allotropie.

c) Nous avons enregistré les spectres d'absorption dans l'ultra-violet des esters nitriles pour lesquels $R = X.C_6H_4$, $R' = CH_3$ en solution dans l'éthanol à 95° (*). Si l'isomérie résulte de la position de la double liaison, les spectres des 2 isomères doivent être très différents et on peut attendre pour la structure (I') (styrolène substitué sur la chaîne latérale), une bande d'absorption K (de conjugaison) au voisinage de 250 mμ.

Les légères différences présentées par les spectres des 2 isomères, lorsqu'ils ont été séparés, et la position des maxima d'absorption correspondant aux bandes K des esters purs situés entre 275 et 295 mμ (en l'absence de substitution auxochrome), conduisent à attribuer aux composés étudiés la structure (I) et à l'isomérie une nature géométrique.

Dans les cas où l'un seulement des esters nitriles est isolé à l'état pur, il est plus délicat de tirer des conclusions.

Toutefois pour $X = CH_3$, l'huile qui résulte d'un mélange des isomères contient des quantités faibles de la forme solide, comme nous le verrons en examinant son spectre infra-rouge. Les spectres ultra-violets de l'isomère solide pur et de l'huile sont encore très peu différents et les maxima d'absorption se situent respectivement à 292,5 et 295 mμ.

d) Enfin, M. Bargain (**), lors de l'étude de la réduction polarographique de ces esters nitriles éthyléniques dans divers milieux, a constaté que les 2 isomères relatifs au même ester présentaient le même potentiel de demi-vague aux erreurs d'expérience près. Les valeurs obtenues pour $E_{1/2}$ sont d'ailleurs incompatibles avec une structure (I') beaucoup plus difficilement réductible.

2) ESSAI D'ATTRIBUTION D'UNE STRUCTURE AUX ISOMÈRES

La nature de l'isomérie ainsi établie, il restait à préciser la structure respective des 2 isomères. L'étude des spectres ultra-violets et infra-rouges fournit un certain nombre de renseignements positifs.

---

* Nous avons utilisé un spectrophotomètre Beckman DK 2 que nous avons au préalable contrôlé en longueur d'onde, notamment à l'aide de la vapeur de benzène (27) et en transmission à l'aide de solutions de phtalate acide (28) et de chromate de potassium (29). L'incertitude abolue est ± 3 Å pour les longueurs d'onde et ± 1 % en transmission au voisinage d'un maximum ou d'un minimum.

** Thèse d'ingénieur-docteur, Rennes, 1962.

a) SPECTRES ULTRA-VIOLETS.

Il est actuellement bien établi (30) à (33) qu'une inhibition de résonance, intervenant dans une molécule à structure conjuguée, se traduit toujours par une diminution du coefficient d'extinction moléculaire de la bande K et le plus souvent cette bande se trouve déplacée, simultanément, vers les faibles longueurs d'onde.

Le tableau I rassemble, outre les composés aminés et hydroxylés isolés sous une seule forme, les isomères pour lesquels le coefficient d'extinction ε_M est le plus grand, λ_M désignant la longueur d'onde du maximum d'absorption. Le tableau II consigne les données relatives aux autres isomères (coefficient d'extinction ε'_M, longueur d'onde du maximum λ'_M). Si l'un seulement des 2 isomères a pu être isolé pur, l'autre est remplacé dans les tableaux I ou II par l'huile correspondante (mélange des 2 isomères). L'écart $\varepsilon_M - \varepsilon'_M$ est très supérieur, dans tous les cas, aux erreurs expérimentales (2 % environ).

TABLEAU I

X	F° C	λ_M (mμ)	$\varepsilon_M 10^{-4}$
NH_2	103	377	1,46
OH	104	327,5	1,37
OCH_3	huile	319,3	1,21
CH_3	huile	295	1,04
Cl	43-44	287,5	1,06
H	46-47	282,5	1,11
NO_2	94	278,5	1,48

TABLEAU II

X	F° C	λ'_M (mμ)	$\varepsilon'_M 10^{-4}$
OCH_3	67	316,8	1,04
CH_3	45	292,5	0,85
Cl	88	282,5	0,89
H	huile	280	0,93
NO_2	144	277,5	1,34

La figure 1 représente à titre d'exemple, les spectres des deux isomères chlorés en solution dans l'éthanol à 95 %. La concentration est la même pour les 2 composés, soit $1.080.10^{-4}$ mole/litre.

L'énergie de résonance des composés purs du tableau I (ou de l'un des isomères contenus dans l'huile) est plus grande que celle des composés figurant au tableau II. Il est bien connu que cette énergie de résonance augmente lorsque la molécule conjuguée se rapproche de la planéité. Si nous considérons que la double liaison et le groupement nitrile forment un plan, l'angle de ce plan avec le cycle benzénique ou avec la liaison C = O sera plus grand pour une position cis des groupements $CO_2C_2H_5$ et p $X.C_6H_4$ que pour

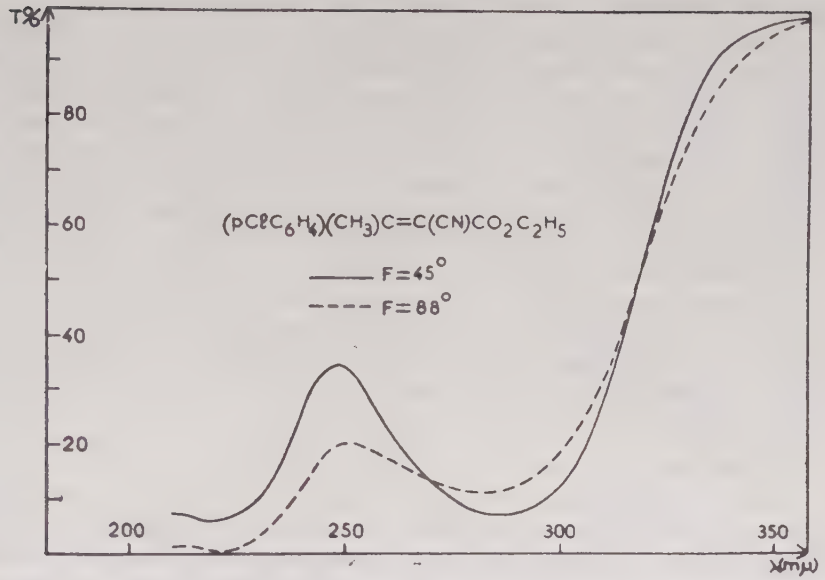
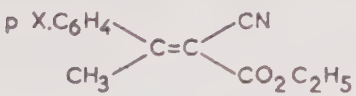


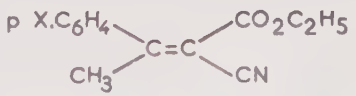
FIG. 1 Spectres U.V. des cyano-2 parachlorophényl-3 butène-2 oates d'éthyle isomères.

une position trans, le groupement $CO_2C_2H_5$ ayant des dimensions spatiales importantes, comparativement au groupement CN. Il semble donc raisonnable d'avancer l'hypothèse suivante :

Les stéréoisomères purs du tableau I (ou l'un des stéréoisomères contenus dans les huiles) possèdent la structure trans (I_1), ceux du tableau II la structure cis (I_2).



(I_1)



(I_2)

b) SPECTRES INFRA-ROUGES.

α - Technique expérimentale

Les spectres IR des esters (I) pour lesquels $R = X.C_6H_4$, $R' = CH_3$ ont été enregistrés au moyen d'un spectromètre Perkin-Elmer, modèle 21 C, double faisceau équipé d'un prisme de fluorure de calcium. Nous ne rapporterons que les résultats relatifs à la bande de valence du carbonyle. Les composés ont été étudiés en solution dans le tétrachlorure de carbone (Merck ou Prolabo RP) redistillé, (concentration 250 mg/l ennviron) et en utilisant des cellules de 2 cm d'épaisseur, à fenêtres de KBr.

β - *Résultats*

Les bandes du groupement C = O sont intenses, étroites, et facilement pointables à moins de 2 cm^{-1} près. Tous les composés isolés purs présentent une seule bande et les maxima d'absorption des 2 stéréoisomères se situent à des fréquences nettement différentes. Les huiles, par contre, manifestent 2 bandes (ou une bande et un épaulement marqué). L'une a sensiblement la même fréquence que celle de l'isomère solide pur et augmente d'intensité si on ajoute à l'huile quelques cristaux du solide. L'autre bande doit correspondre à l'isomère, non séparé du mélange.

Il convient de signaler que les spectres infra-rouges nous ont permis également de contrôler la séparation de nos produits. Au fur et à mesure que l'ester se purifie la bande C = O devient de plus en plus étroite et l'épaulement dû à l'autre isomère s'évanouit progressivement.

Nous avons représenté, à titre d'exemples :

1°) Les bandes C = O des cristaux, de l'huile et d'un mélange d'huile-cristaux pour les esters nitriles éthyléniques où les substituants sont : X = H et CH_3 (on remarquera dans ce cas que l'huile semble contenir une faible quantité de cristaux, comme nous l'avons signalé précédemment) (figures 2 et 3).

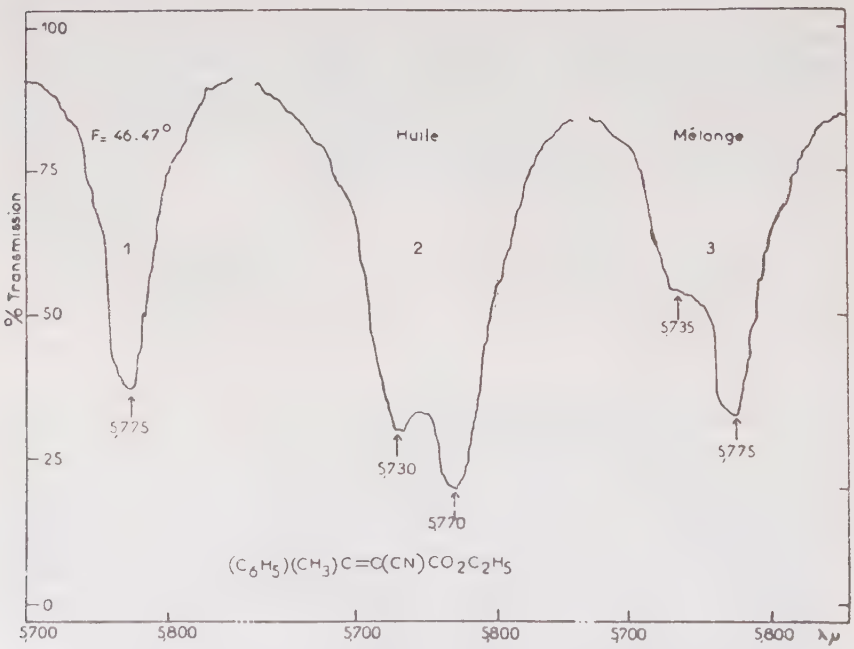


FIG. 2 Spectres I.R. relatifs aux cyano-2 phényl-3 butène-2 oates d'éthyle (1 seul isomère est séparé).

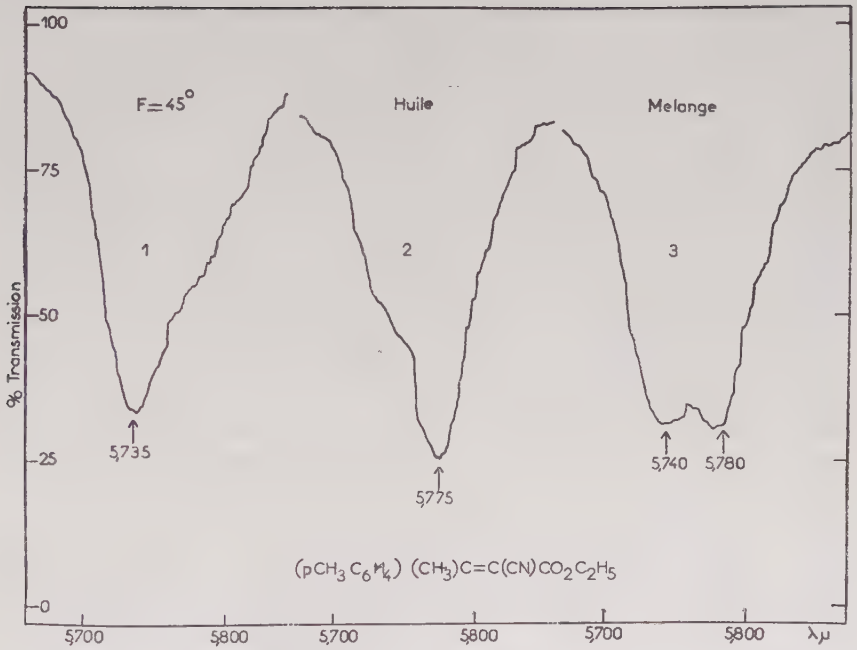


FIG. 3 Spectres I.R. relatifs aux cyano-2 paraméthylphényl-3 butène-2 oates d'éthyle (1 seul isomère est séparé).

2°) Les spectres des 2 isomères chlorés (figure 4).

Les fréquences relatives aux maxima d'absorption figurent au tableau III. Elles sont exprimées en cm^{-1}.

TABLEAU III

X	NO_2		Cl		H	CH_3		CH_3O	
F° C	144	94	88	43-44	46-47 (1)	45	(1)	67	(1)
$\nu C=O^{cm-1}$	1741	1735*	1741	1732*	1729* 1742	1741	1729*	1737	1728*

(1) isomère non séparé.

Les fréquences C = O des esters hydroxylés et aminés, isolés sous une seule forme, sont respectivement 1728 et 1725 cm^{-1}.

γ - *Discussion des résultats expérimentaux.*

Les fréquences marquées d'un astérisque dans le tableau (III) correspondent aux esters classés dans le tableau I (tableau relatif à l'absorption ultra-violette).

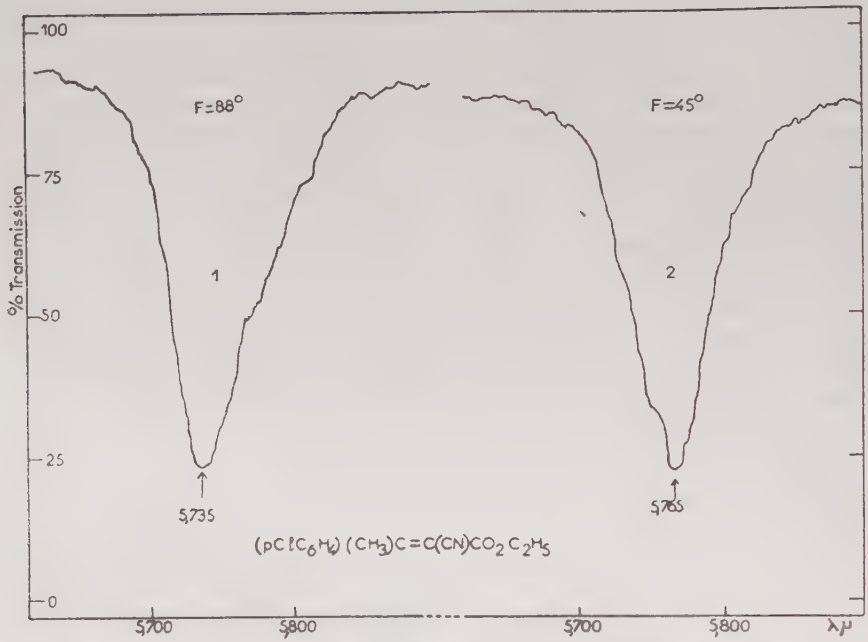


FIG. 4 Spectres I.R. des cyano-2 parachlorophényl-3 butène-2 oates d'éthyle isomères.

Il ressort de l'examen des résultats, que, d'une façon générale, l'isomère présentant la bande K la plus intense possède aussi la fréquence C = O la plus faible.

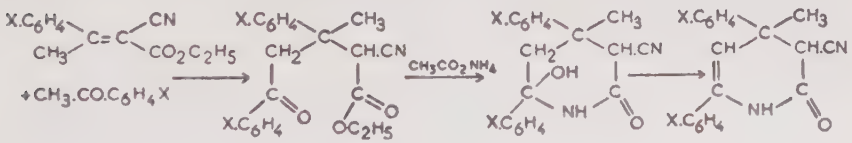
L'attribution d'une position trans au groupement ester, par rapport au cycle benzénique pour les composés marqués d'un astérisque dans le tableau III, permet d'interpréter les résultats. En effet, en position cis, l'inhibition de résonance du système conjugué se trouve augmentée. Par suite, le caractère de simple liaison du carboxyle diminue et la fréquence de vibration C = O doit s'élever. Il convient de signaler que l'élévation de la vibration de valence du carbonyle, consécutive à une inhibition de résonance, a été observée, par un certain nombre d'auteurs, sur des composés benzéniques orthosubstitués (acétophénone, benzoate de méthyle, etc...) aussi bien par effet Raman (34) que par infrarouge (35) (36).

Ainsi l'étude des spectres ultra-violets et infra-rouges conduit à un ensemble d'observations bien cohérentes ; celles-ci permettent de mieux préciser la structure des 2 stéréoisomères, correspondant au même substituant X. Bien que les résultats précédents nous paraissent déjà probants nous nous proposons d'étayer nos conclusions par de nouvelles recherches.

3) ETUDE SOMMAIRE DES PRODUITS SECONDAIRES

Nous avons vu que la condensation des parachloro et paranitroacétophénones sur le cyanacétate d'éthyle donne, à côté de l'ester éthylénique (I), des quantités relativement importantes de produits secondaires. Le dérivé chloré a été recristallisé dans le mélange acétone-éthanol (30 % d'acétone). Le dérivé nitré est recristallisé deux fois dans la pyridine et le produit obtenu lavé soigneusement avec de l'acide chlorhydrique normal, puis avec de l'eau afin d'éliminer complètement le solvant. Il a été ainsi possible d'isoler ces composés dans le cas où $R = C_6H_5$ ou $p\,CH_3.C_6H_5$ et $R' = CH_3$ en utilisant la technique suivante : les résidus de distillation des composés (I) sont recristallisés à plusieurs reprises dans un mélange acétone-éthanol (30 % d'acétone) et, chaque fois, décolorés sur noir animal. On obtient ainsi une quantité de produit très légèrement brun, inférieure à 200 mg après traitement des résidus de trois condensations effectuées à partir de 1/10 de mole de cétone.

Nous avons cherché, sans cependant procéder à une étude systématique, à envisager un mode de formation logique et une structure possible de ces composés. Une des réactions, dont on peut normalement attendre l'existence au cours de la condensation est l'addition de l'acétophénone sur l'ester nitrile éthylénique. L'ester cétonique formé se cycliserait en pipéridone, qui par déshydratation donnerait une pipéridone insaturée.



Ces hypothèses se trouvent étayées par les faits suivants :

a) Les acétophénones, grâce à la mobilité des hydrogènes du groupement méthyle, donnent lieu, en milieu anhydre, à de nombreuses réactions du type Michâel.

b) Banerjee, Sengupta et Das Gupta (37) ont montré que le diester éthylique α-acétyl glutarique se cyclise, sous l'influence de l'acétate d'ammonium, en milieu benzénique, pour conduire à la pipéridone insaturée correspondante et Barat (38) a réalisé la synthèse d'un hétérocycle du même type par condensation de la cyanacétamide sur la benzylidène acétone.

c) Traités dans les conditions de la réaction de Cope (même solvant, mêmes catalyseurs), mais en l'absence de cyanacétate d'éthyle, les esters nitriles éthyléniques (I) et les cétones

($X = NO_2$ ou Cl) sont récupérés intégralement. Par contre, lorsqu'on opère sur le mélange d'ester (I) et d'acétophénone, il a été possible d'obtenir le produit secondaire avec un rendement de 15 à 20 %, après 48 heures de réaction.

Signalons enfin que le spectre infra-rouge du dérivé nitré présente une bande C = O à une fréquence voisine de celle des pipéridones-2 saturées ou insaturées (39) (1678-1679 cm^{-1}).

Les résultats de l'analyse sont en accord avec la structure proposée de formule brute $C_{15}H_{14}ON_2X$. Ils figurent au tableau IV.

TABLEAU IV

X	F° C	C %		H %		O %		N %		Cl %	
		Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
NO_2	255	60,32	60,52	3,70	3,92	21,16	20,91	14,81	14,98	—	—
Cl	218-219	63,86	63,74	3,93	3,85	4,48	4,83	7,84	8,30	19,88	19,50
H	218-219	79,74	79,32	6,33	6,40	5,06	4,56	8,88	9,42	—	—
CH_3	213	79,16	78,72	5,55	5,80	5,55	5,80	9,72	9,94	—	—

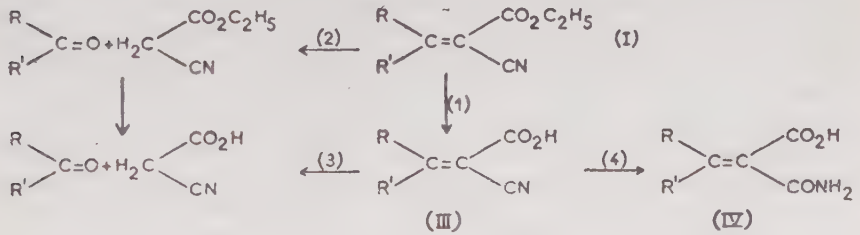
III. — HYDROLYSE EN MILIEU ACIDE ET BASIQUE DES ESTERS (I)

PREPARATION DES ACIDES NITRILES ETHYLENIQUES (III)

La condensation directe des cétones sur l'acide cyanacétique s'effectue par la méthode de Cope avec des rendements faibles (10 % pour l'acétophénone). C'est pourquoi nous avons cherché à préparer les acides (III) en procédant à l'hydrolyse acide ou basique des esters correspondants.

Les rendements assez médiocres obtenus dans certains cas, notamment lorsque $R = p\,X.C_6H_4$, $R' = CH_3$, nous ont conduits à étudier systématiquement l'évolution des esters (I) et des acides (III) en milieu acide et basique.

Cette évolution peut se représenter par le schéma suivant :



En milieu acide ou basique l'ester nitrile éthylénique se transforme suivant les 2 voies compétitives (1) et (2). La voie (1) conduit à l'acide cherché et la voie (2) à la cétone de départ. L'acide formé évolue à son tour suivant (3) et (4). La voie (4) n'apparaît d'ailleurs que pour quelques composés et seulement en milieu assez fortement alcalin (soude hydroalcoolique normale).

La vitesse de transformation de l'acide (III) suivant la voie (3) reste faible par rapport aux vitesses de transformation de l'ester (I) suivant les voies (1) et (2), comme nous le montrerons lors de l'étude cinétique de ces réactions. La coupure de la double liaison étant impossible à éviter, le rendement en acide (III) est donc fonction des vitesses relatives des réactions (1) et (2) et se trouve de ce fait nécessairement limité.

Dans la plupart des cas, l'hydrolyse par HCl concentré en milieu hydro-alcoolique conduit à des acides nitriles éthyléniques (III) plus purs, avec des rendements légèrement supérieurs.

Il n'a pas été possible de mettre en évidence l'existence de deux isomères géométriques pour les acides nitriles éthylé-

niques (III). Quelle que soit la méthode d'hydrolyse utilisée, les 2 esters stéréoisomères conduisent au même acide, avec des rendements sensiblement identiques.

1) ACIDE CYANO-2 PHÉNYL-3 PROPÈNE-2 OÏQUE

($R = C_6H_5$, $R' = H$)

Ce composé a été signalé dans la littérature (40) (41).

a) La condensation directe de l'aldéhyde benzoïque sur l'acide cyanacétique suivant la méthode de Cope, décrite pour la préparation des esters éthyléniques, fournit directement l'acide avec un rendement de 70 %.

b) L'acide est obtenu avec le même rendement à partir de l'ester éthylénique, lors de l'hydrolyse alcaline de ce dernier. Cette hydrolyse a été effectuée de manière identique pour tous les esters éthyléniques étudiés.

Méthode A — 5 g d'ester nitrile éthylénique (I) sont dissous dans 50 cm^3 d'alcool à 95°. On ajoute 50 cm^3 d'une solution de carbonate de sodium 2 N et on chauffe à l'ébullition pendant 3/4 d'heure. Le mélange réactionnel est alors refroidi, étendu de 3 fois son volume d'eau et épuisé à l'éther. La couche aqueuse, acidifiée, laisse précipiter l'acide nitrile éthylénique (III), fondant à 180°, après recristallisation dans l'alcool à 80 %. La solution éthérée, évaporée après séchage, abandonne quelques gouttes d'aldéhyde benzoïque, caractérisé sous forme de dinitro-2,4 phénylhydrazone (F = 237°).

2) ACIDES CYANO-2 PHÉNYL-3 BUTÈNE-2 OÏQUES SUBSTITUÉS

($R = p\,X.C_6H_4$, $R' = CH_3$)

Nous avons préparé ces acides par hydrolyse chlorhydrique des esters correspondants (méthode B). La saponification de ces esters a été néanmoins étudiée.

a) HYDROLYSE CHLORHYDRIQUE DES ESTERS.

Méthode B — 4 g d'ester sont dissous dans 40 cm^3 d'alcool à 95° et la solution chauffée à ébullition. On ajoute alors 30 cm^3 d'acide chlorhydrique fumant et on maintient à l'ébullition pendant trois heures. Le mélange réactionnel est alors refroidi et versé dans une solution de carbonate de sodium en excès. Deux extractions successives à l'éther de cette solution carbonatée permettent de séparer l'acide nitrile éthylénique de la cétone formée et de l'ester de départ non transformé. L'éther est évaporé

et une nouvelle hydrolyse du résidu permet d'améliorer le rendement en acide. Cette opération est recommencée jusqu'au moment où l'extrait éthéré ne contient plus d'ester, ce qui est aisément vérifié au moyen du test classique à l'hydroxylamine. La solution aqueuse, après acidification, laisse déposer l'acide nitrile éthylénique ; celui-ci est ensuite recristallisé dans l'alcool à 80 %.

L'hydrolyse de l'ester nitré ($X = NO_2$), assez peu soluble, a été effectuée à l'aide d'un mélange constitué de 48 cm³ d'alcool à 95° et de 36 cm³ d'acide chlorhydrique concentré.

Les rendements, les températures de fusion instantanée (avec décomposition) et les résultats de l'analyse relatifs à ces acides, de formule brute $C_{11}H_8O_2NX$ figurent au tableau V.

TABLEAU V

X	Rdt %	F° C	C %		H %		O %		N %		Cl %	
			Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
NO_2	20-22	212	56,89	56,45	3,48	3,62	27,57	27,64	12,07	11,95	—	—
Cl	43-45	240	59,59	59,13	3,61	3,83	14,45	14,80	6,32	6,23	16,03	15,96
H	34-38	176	composé déjà signalé dans la littérature (42) (20)									
CH_3	32	192	71,64	71,58	5,47	5,58	—	—	6,96	6,92	—	—
CH_3O	38	210	66,36	66,14	5,07	5,13	22,12	21,78	6,45	6,60	—	—

b) SAPONIFICATION DES ESTERS.

Cette saponification est conduite suivant la méthode A précédemment décrite. Les rendements obtenus sont faibles et l'acide isolé est, en général, assez coloré.

X	NO_2	Cl	H	CH_3
Rdt %	2	18-20	29-32	15

3) ACIDE CYANO-2 DIPHÉNYL-3,3 PROPÈNE-2 OÏQUE

($R = R' = C_6H_5$)

a) L'hydrolyse basique de l'ester (méthode A) permet d'obtenir l'acide avec un rendement de 87 % (5). Recristallisé (alcool à 80 %) celui-ci fond à 212° et non 178° comme indiqué dans la littérature * (21).

$C_{16}H_{11}O_2N$ Calc. % C 77,11 H 4,42 N 5,62
Tr. 77,18 4,69 5,63

* Charles (Comptes Rendus 1958, 246, 3259) a préparé cet acide par une autre méthode et trouvé un point de fusion en accord avec celui que nous avons antérieurement publié.

b) L'hydrolyse basique effectuée à ébullition pendant 3 heures, avec de la soude 2 N hydroalcoolique (50 %) conduit à l'acide amide éthylénique (IV) $R = R' = C_6H_5$ avec un rendement de 10 %. Ce composé fond à 216° après recristallisation dans l'alcool à 80 %.

$C_{16}H_{13}O_3N$	Calc. %	C	71,91	N	4,87	O	17,97	N	5,24	M	267
	Tr.		71,63		5,25		17,41		5,61		265

Au cours de cette opération la majeure partie de l'ester est transformée en benzophénone et non en diphénylacrylonitrile, comme il a été indiqué antérieurement (5).

c) Nous avons tenté sans succès l'hydrolyse chlorhydrique de l'ester suivant la méthode B. Il demeure inchangé après 3 heures d'ébullition.

Il convient de noter que la condensation directe de la benzophénone sur l'acide cyanacétique s'effectue avec un rendement de 21 %.

4) ACIDE CYANO-2 DIPHÉNYL-3,4 BUTÈNE-2 OÏQUE

($R = C_6H_5$, $R' = C_6H_5.CH_2$)

L'ester correspondant a été préparé pour la première fois par A. Foucaud (6) qui a isolé, à côté d'un composé pur cristallisé, F = 66°, une huile, présentant la même réactivité que l'isomère solide.

a) HYDROLYSE ACIDE DE L'ESTER.

On utilise la méthode B précédemment décrite, mais la composition du mélange acide est légèrement modifiée. 4 g d'isomère pur solide sont traités à l'aide d'une solution obtenue par addition de 35 cm^3 de HCl concentré à 60 cm^3 d'alcool.

On obtient un produit huileux qui cristallise partiellement après addition de benzène. Les cristaux essorés et recristallisés dans le benzène fondent à 114-115°.

$C_{17}H_{13}O_2N$	Calc. %	C	77,57	H	4,94	O	12,17	N	5,32	M	263
	Tr.		77,65		4,87		12,28		5,56		266,5

L'huile acide accompagnant les cristaux n'a pas été étudiée.

b) HYDROLYSE BASIQUE DE L'ESTER.

La méthode générale A est utilisée. On isole une huile qui donne, également après addition de benzène, l'acide fondant à 114-115° avec cependant un rendement plus faible.

Les résultats restent analogues pour l'hydrolyse chlorhydrique et pour la saponification que l'on parte de l'ester éthylénique solide (F = 66°) ou de l'huile accompagnant ce dernier lors de sa préparation.

Signalons que A. Foucaud (6) a montré que la saponification par la soude hydroalcoolique concentrée conduit à la diphényl-3,4 butène-2 amide. Celle-ci pourrait résulter de la décarboxylation de l'acide amide éthylénique (IV) lui-même non isolé.

5) ACIDE BENZYL-3 CYANO-2 PHÉNYL-4 BUTÈNE-2 OÏQUE

$(R = R' = C_6H_5.CH_2)$

L'ester éthylique correspondant a été isolé pour la première fois par H. Le Moal (4).

Nous avons réalisé les hydrolyses acide et basique de ce composé.

a) HYDROLYSE ACIDE.

La méthode B décrite pour l'acide cyano-2 diphényl-3,4 butène-2 oïque est utilisée. L'acide est isolé avec un rendement de 63-65 %. Il est recristallisé dans l'alcool à 60 %. Il fond alors à 77-79° au banc Kofler, sans décomposition et recristallise après quelques minutes pour fondre à nouveau très nettement à 109°.

L'acide F = 77-79°, chauffé à 80-85° pendant un quart d'heure, se transforme en totalité en acide, F = 109°. La recristallisation de ce dernier dans le mélange benzène-éther de pétrole n'entraîne aucune transformation. Par contre, une recristallisation dans l'éthanol à 60 % redonne l'acide F = 77-79°.

Les observations précédentes et les résultats de l'analyse semblent indiquer pour les deux composés obtenus, la présence d'eau de cristallisation.

$C_{18}H_{15}O_2N$, H_2O	Calc. %	C 73,22	H 5,76	O 16,27	N 4,74	M 295
F = 76-79°	Tr.	73,62	5,67	15,74	4,88	295
$C_{18}H_{15}O_2N$, $1/2H_2O$	Calc. %	75,52	5,59	13,98	4,89	288
F = 109°	Tr.	75,68	5,69	13,98	5,01	285

b) HYDROLYSE ALCALINE.

Effectuée suivant la méthode A, elle fournit l'acide fondant à 76-79° avec un rendement de 20 %.

H. Le Moal (4) signale que la saponification à l'aide de soude concentrée conduit à la benzyl-3 phényl-4 butène-2 amide. Ce composé peut en effet résulter de la décarboxylation de l'acide éthylénique (IV) non isolé.

DEUXIEME PARTIE

PREPARATION DES DICYANO-2-3 PROPANOATES D'ETHYLE SUBSTITUES ET ETUDE DU MECANISME DE LEUR HYDROLYSE, OBTENTION DES ACIDES SUCCINIQUES CORRESPONDANTS ET DE QUELQUES DERIVES AZOTES

La désaturation électronique du carbone 3 rend possibles les additions nucléophiles sur la double liaison des esters nitriles éthyléniques (I). En particulier l'action du cyanure de potassium conduit, après acidification du milieu réactionnel, aux dicyano-2,3 propanoates d'éthyle substitués de formule (II), suivant le schéma :

$$(R)(R')\overset{3}{C} = \underset{(I)}{\overset{2}{C}}(CN).\overset{1}{CO_2C_2H_5} + CN^- \longrightarrow [(R)(R')C(CN).C(CN).CO_2C_2H_5]^-$$

$$[(R)(R')C(CN).C(CN).CO_2C_2H_5]^- + H^+ \longleftarrow (R)(R')\overset{3}{C}(CN).\overset{2}{C}H(CN).\overset{1}{C}O_2C_2H_5 \quad (II)$$

L'hydrolyse acide ou alcaline des esters dinitriles (II) permet l'obtention d'un certain nombre de dérivés azotés et notamment des succinonitriles de formule :

$$(R)(R')C(CN).CH_2.CN \quad (V)$$

La saponification des dinitriles (V) conduit aux acides succiniques de formule $(R)(R')C(CO_2H).CH_2.CO_2H$ et à des composés azotés intéressants : amides nitriles, imides, acides amides.

L'étude du mécanisme de l'hydrolyse des dicyanopropanoates d'éthyle (II) a été primitivement effectuée, comme nous l'avons dit dans l'introduction, afin de rechercher les meilleures conditions opératoires pour préparer les acides succiniques dissymétriquement substitués du type précédent.

I — PREPARATION DES DICYANOPROPANOATES SUBSTITUES (II)

Mode opératoire général. — La méthode de préparation des composés (II) a déjà été décrite (4).

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et chauffé au bain de vapeur, on introduit 10 g d'ester nitrile éthylénique (I) et 30 cm^3 d'éthanol à 95°. Lorsque la solution alcoolique bout, on ajoute une solution de 5 g de cyanure de potassium dans 15 cm^3 d'eau. Dès la reprise de l'ébullition le contenu du ballon est refroidi, puis acidifié par HCl au 1/3 et étendu avec 180 cm^3 d'eau. Une huile épaisse se sépare et dans certains cas cristallise lentement. Lorsque cette huile ne cristallise pas, elle est extraite à l'éther. La solution éthérée est séchée sur sulfate de soude et l'éther éliminé. Le produit obtenu est fractionné sous vide.

Remarques. — a) L'ester dinitrile se saponifie et se décarboxyle facilement dans certains cas, en se transformant en acide dinitrile instable et en succinonitrile correspondant (V). Il est donc recommandé, si l'on veut s'arrêter au stade (II), de ne pas maintenir l'ébullition au cours de la préparation.

b) Lorsque l'ester nitrile éthylénique (I) est obtenu sous ses 2 formes, la cyanuration des deux isomères conduit au même ester dinitrile.

1) DICYANO-2,3 PHÉNYL-3 PROPANOATE D'ÉTHYLE : (R = C_6H_5, R' = H)

Ce composé a été préparé pour la première fois par Higson et Thorpe (43). Il est obtenu avec un rendement de 90 %. Recristallisé dans l'éthanol à 95°, on isole de petits cristaux blancs : F = 65° (bain de mercure).

La cyanuration s'accompagne de la formation d'une faible quantité d'acide diamide de formule :

$(C_6H_5)CH(CONH_2).CH(CONH_2).CO_2H$ F = 190° (avec décomposition) après recristallisation dans l'éthanol à 60 %.

$C_{11}H_{12}O_4N_2$	Calc. %	C 55,93	H 5,08	O 27,12	N 11,86	M 236
	Tr.	55,68	5,24	27,04	11,93	238

Par chauffage à 190-200° pendant 15 minutes, l'acide diamide conduit à la diamide phénylsuccinique F = 212° (Kofler) après recristallisation dans l'éthanol à 80 %. Le même composé est obtenu lors de l'hydrolyse sulfurique du phénylsuccinonitrile.

2) DICYANO-2,3 PHÉNYL-3 BUTANOATE D'ÉTHYLE

($R = C_6H_5$, $R' = CH_3$)

Ce composé est obtenu avec un rendement pratiquement quantitatif. Recristallisé dans l'alcool à 95°, il fond à 77-78°. Cet ester dinitrile préparé pour la première fois par Smith et Horwitz (2) n'était pas signalé à l'état cristallisé.

3) DICYANO-2,3 PHÉNYL-3 BUTANOATES D'ÉTHYLE SUBSTITUÉS ($R = para\ X.C_6H_4$, $R' = CH_3$)

Les rendements en produits bruts sont excellents, supérieurs à 80 %, mais la purification reste délicate.

$X = NO_2$ — L'ester nitrile éthylénique (I) étant peu soluble dans l'alcool à 95°, la méthode de préparation de l'ester dinitrile (II) est modifiée de la façon suivante :

10 g du composé (I) sont dissous dans 150 cm³ d'alcool (au lieu de 30) et traités par une solution de 5 g de KCN dans 75 cm³ d'eau. Le produit obtenu, très coloré, ne cristallise qu'après plusieurs jours.

Une première recristallisation dans l'éthanol à 95° suivie de deux autres dans le mélange éthanol-acétone en proportions égales, fournit des cristaux à peine colorés F = 76°.

$C_{14}H_{13}O_4N_3$	Calc. %	C	58,53	H	4,53	O	22,30	N 14,63
	Tr.		58,17		4,38		22,13	15,11

$X = Cl$ — L'ester dinitrile n'est pas obtenu cristallisé.

Après 3 distillations il se présente sous la forme d'une huile très visqueuse. Celle-ci est pratiquement incolore et distille à 170° sous une pression de 1 mm de mercure.

$C_{14}H_{13}O_2N_2Cl$	Calc. %	C	60,76	H	4,70	O	11,57	N 10,12	Cl 12,83
	Tr.		60,76		4,89		11,68	10,14	13,08

$X = CH_3$ — On obtient une huile visqueuse $E_{1mm} = 171\text{-}173°$.

$C_{15}H_{16}O_2N_2$	Calc. %	N	10,94	M	256
	Tr.		10,93		257

$X = CH_3O$ — L'ester dinitrile se présente également sous la forme d'une huile pratiquement incolore et très visqueuse $E_{3mm} = 198\text{-}200°$.

$C_{15}H_{16}O_3N_2$	Calc. %	N	10,29	M	272
	Tr.		10,22		270,5

Les masses moléculaires sont déterminées par acidimétrie, avec la thymolphtaléine comme indicateur.

$X = OH$ et $X = NH_2$ — Les essais de purification de ces esters ont échoué. Il a été impossible de les distiller ou de les cristalliser. Ils ont pu cependant être caractérisés par les produits résultant de leur hydrolyse et de leur décarboxylation, comme nous le verrons ultérieurement (2e partie, chapitre IV).

Remarque — En plus des composés précédents, nous avons préparé, par la méthode générale, un certain nombre d'esters dinitriles déjà signalés dans la littérature, à savoir :

— le dicyano-2,3 diphényl-3,3 propanoate d'éthyle
$R = R' = C_6H_5$ (3)

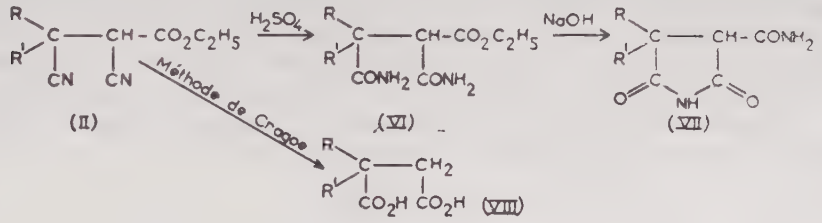
— le dicyano-2,3 diphényl-3,4 butanoate d'éthyle
$R = C_6H_5$, $R' = C_6H_5.CH_2$ (6)

— le benzyl-3 dicyano-2,3 phényl-4 butanoate d'éthyle
$R = R' = C_6H_5.CH_2$ (4).

II. — HYDROLYSE SULFURIQUE DES DICYANOPROPANOATES (II)

L'hydrolyse de l'ester dinitrile (II), réalisée à l'aide d'acide sulfurique concentré et froid, conduit à la diamide ester (VI). Traitée par la soude, celle-ci donne l'amide imide (VII).

L'hydrolyse à chaud par un mélange d'acide sulfurique, d'acide acétique et d'eau (technique de Cragoe) permet l'obtention directe du diacide succinique correspondant (VIII). Toutefois cette méthode de préparation n'est pas générale et peut conduire notamment à des réactions de cyclisation (6) (7). Nous l'avons utilisée pour préparer certains diacides (VIII) (2e partie, chapitre VI).



1) PRÉPARATION DES DICARBAMOYL-2,3 PROPANOATES D'ÉTHYLE (VI)

5 g d'ester dinitrile (II) sont dissous progressivement à froid dans 70 g d'acide sulfurique à 93 %. La solution est abandonnée 6 heures à la température ambiante (4 heures et 3 heures pour

TABLEAU VI

R	R'	F° C	C %		H %		O %		N %		Cl %	
			Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
C_6H_5	H	252-254	59,09	58,63	6,06	6,05	24,24	24,18	10,60	10,46	—	—
C_6H_5	CH_3	186-187	60,43	60,71	6,47	6,79	23,02	23,08	10,07	9,88	—	—
$pNO_2.C_6H_4$	CH_3	193-194	52,01	52,24	5,26	5,38	29,72	29,43	13,00	13,26	—	—
$pCl.C_6H_4$	CH_3	207-208	53,76	53,77	5,41	5,31	20,48	20,42	8,96	8,86	11,39	11,22
$pCH_3.C_6H_4$	CH_3	174	61,64	61.60	6,85	6,84	21,92	22,01	9,58	9,77	—	—
$pCH_3O.C_6H_4$	CH_3	204	58,44	58,31	6,49	6,80	25,97	25,33	9,09	9,20	—	—
C_6H_5	C_6H_5	154	67,06	67,03	5,88	5,82	18,82	18,74	8,24	8,24	—	—

les composés où $R = C_6H_5$, $R' = H$ et $R' = C_6H_5$). Elle est ensuite versée sur de la glace pilée. La diamide ester (VI) précipite. Après essorage et recristallisation dans l'éthanol à 80 %, elle se présente sous forme de fins cristaux blancs insolubles dans l'éther. Le rendement, pratiquement quantitatif en général, se trouve parfois abaissé par suite de la solubilité de ces composés dans les eaux mères.

Les points de fusion et les résultats relatifs à l'analyse des composés (VI) figurent au tableau VI.

2) PRÉPARATION DES CARBAMOYL-4 PYRROLIDIONES-2,5 DISUBSTITUÉES (VII)

2 g d'ester diamide (VI) sont dissous dans une solution contenant 1 g de soude pour 20 cm^3 d'alcool à 50 %. La dissolution est très rapide. On étend immédiatement avec 50 cm^3 d'eau. Après acidification à l'aide d'acide chlorhydrique au 1/3, l'imide amide (VII) précipite. Elle est recristallisée dans l'alcool à 80 %. Le rendement de cette préparation est pratiquement quantitatif.

Les points de fusion et les résultats de l'analyse concernant les imides amides (VII) figurent au tableau VII.

TABLEAU VII

R	R'	F° C	C %		H %		O %		N %		Cl %	
			Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
C_6H_5	H	218	60,55	60,82	4,58	4,69	22,02	21,93	12,84	12,75	—	—
C_6H_5	CH_3	201-202	62,07	62,10	5,17	5,44	20,68	20,64	12,07	12,06	—	—
$pNO_2.C_6H_4$	CH_3	235-236	51,98	51,95	3,97	4,10	28.88	28,40	15,16	15,28	—	—
$pCl.C_6H_4$	CH_3	213	54,03	53,83	4,13	4,16	18,01	18,08	10,50	10,37	13,32	13,46
$pCH_3.C_6H_4$	CH_3	186	63,41	63,23	5,73	5,93	19,51	19,65	11,38	11,54	—	—
$pCH_3O.C_6H_4$	CH_3	180-182	59,54	59,25	5,34	5,48	24,43	24,22	10,68	10,56	—	—

3) CAS PARTICULIER DU DICARBAMOYL-2,3 DIPHÉNYL-3,3 PROPANOATE D'ÉTHYLE (VI) ($R = R' = C_6H_5$)

Ce composé, soluble dans la soude hydroalcoolique, reprécipite, immédiatement avant acidification, sous forme de sel de sodium de l'acide diamide correspondant.

$(C_6H_5)_2C(CONH_2).CH(CONH_2).CO_2Na, 3\ H_2O$ $F = 247\text{-}250°$, avec décomposition.

$C_{17}H_{21}O_7N_2Na$	Calc. %	C	52,60	H	5,42	N 7,22
	Tr.		52,92		5,59	7,15

Le sel, traité par HCl au 1/3, conduit à l'acide diamide de formule $(C_6H_5)_2C(CONH_2).CH(CONH_2).CO_2H$.

Cet acide recristallise dans l'éthanol à 80 %, F = 135-140°, avec décomposition.

$C_{17}H_{16}O_4N_2$	Calc. %	N	8,97	M	312
	Tr.		8,93		311,5

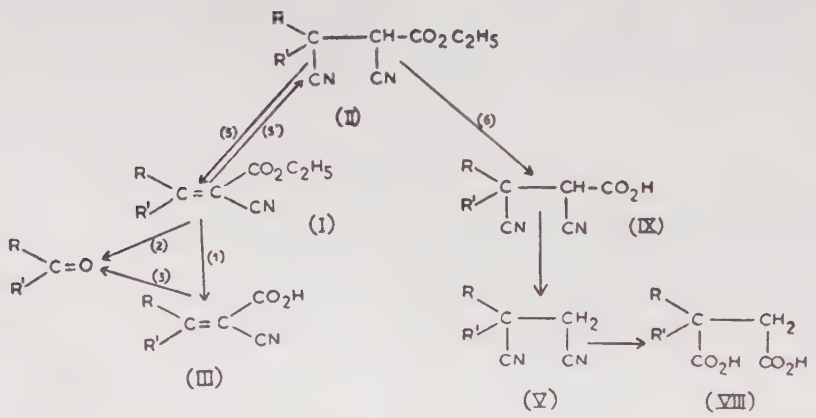
Conclusion : L'hydrolyse sulfurique des dicyanopropanoates (II) conduit donc à des dérivés azotés intéressants. Il est à souligner, comme nous l'avons déjà signalé, qu'elle ne permet pas toujours d'aboutir aux acides succiniques, par suite notamment de la formation des tétralones. En est-il de même pour l'hydrolyse alcaline des composés (II) ? Nous nous proposons de le préciser dans le chapitre III.

III — ETUDE DU MECANISME DE L'HYDROLYSE ALCALINE DES DICYANOPROPANOATES (II)

1) GÉNÉRALITÉS

La saponification totale des esters dinitriles (II) devrait conduire directement aux acides succiniques correspondants (VIII). Ce n'est pas en fait le cas. Afin d'expliquer cette anomalie apparente, nous avons été conduits à étudier le mécanisme complet de l'hydrolyse des dicyanopropanoates d'éthyle.

Placés en milieu basique, ces composés évoluent suivant deux voies compétitives, conformément au schéma ci-dessous :



Nous avons mis en évidence :

— la réaction de décyanuration (voie 5) conduisant à l'ester nitrile éthylénique (I). L'ester (I) évolue à son tour avec formation de la cétone correspondante et de l'acide nitrile (III), lui-même instable dans le milieu réactionnel.

— la saponification de la fonction ester suivant la voie (6). Celle-ci donne l'acide dinitrile (IX) qui, par décarboxylation, conduit au succinonitrile (V). Le composé (IX), non isolable, a été caractérisé à l'aide de son sel d'aniline. La saponification totale du dinitrile (V) aboutit finalement au diacide succinique (VIII), par une suite d'intermédiaires azotés, que nous signalerons ultérieurement (chapitre V).

La décyanuration constitue une réaction parasite qui abaisse souvent d'une manière considérable le rendement en dinitrile et donc en diacide. Elle est d'autant plus importante que le milieu est plus alcalin. L'évolution de l'ester nitrile éthylénique (I) y devient en effet très rapide. Si l'on cherche à préparer le diacide (VIII), avec le meilleur rendement, il sera nécessaire d'opérer en milieu faiblement basique. Mais, dans ces conditions, la saponification ne conduit pas généralement au diacide et s'arrête au stade dinitrile.

La préparation des acides succiniques à partir des esters dinitriles (II) doit donc se faire en 2 étapes.

a) Préparation du dinitrile (V) — L'hydrolyse du dinitrile ester (II) est effectuée à l'aide d'une solution de carbonate de sodium, agent saponifiant assez faiblement basique. De plus, comme nous l'avons signalé, l'addition de l'ion CN^- sur l'ester nitrile éthylénique (I) suivant la voie (5') conduit aux dicyanopropanoates (II). La réaction de décyanuration suivant la voie inverse (5) se trouve donc limitée et, par suite, le rendement en dinitrile (V) amélioré, lorsqu'on ajoute du cyanure de potassium dans le milieu réactionnel.

b) Saponification totale du dinitrile — Elle doit être réalisée au moyen de soude concentrée afin d'éviter l'arrêt de la réaction à un stade d'hydrolyse intermédiaire entre le dinitrile et le diacide (voir chapitre V).

Nous avons également étudié, pour quelques composés seulement, l'évolution en milieu acide, de l'acide dinitrile (IX).

2) CONFIRMATION EXPÉRIMENTALE DU SCHÉMA RÉACTIONNEL PRÉCÉDENT

L'hydrolyse du dinitrile ester (II) a été effectuée à l'ébullition par des solutions aqueuses ou hydroalcooliques (50 %) de carbonate de sodium ou de potassium et de soude, de concentrations variables. 10 g d'ester dinitrile sont traités en général par 200 cm^3 de solution.

Le mélange réactionnel, après hydrolyse, est étendu de 3 fois son volume d'eau et extrait à l'éther. La solution éthérée, séchée sur sulfate de sodium et évaporée, abandonne un mélange (a) de cétone et de dinitrile (V). La partie aqueuse est acidifiée puis épuisée à l'éther. Cette nouvelle solution éthérée est à son tour épuisée successivement avec une solution de bicarbonate de sodium N et une solution de soude N. L'acidification de ces solutions permet, d'une part, l'obtention d'un mélange (b) des acides (III) et (IX) et, d'autre part, la récupération de l'ester dinitrile de départ, soluble dans la soude.

Nous avons caractérisé les différents composés susceptibles de se former au cours de cette hydrolyse.

a) *Cyanure.*

Dans toutes les opérations effectuées et quel que soit l'ester dinitrile étudié, l'ion cyanure libéré est mis en évidence sous forme de ferrocyanure ferrique.

b) *Cétone et dinitrile* (V).

α) Lorsque l'agent hydrolysant est le carbonate de sodium et pour une durée de réaction de 2 à 3 heures, la proportion de cétone trouvée dans le mélange (a), obtenu après évaporation de l'éther, est assez faible. Le dinitrile est obtenu pur après 2 recristallisations dans l'éthanol à 95°.

La cétone est caractérisée de la façon suivante :

Une partie du mélange (a) (300 à 400 mg) est traitée par 30 à 40 cm^3 d'une solution saturée de dinitro-2,4 phénylhydrazine dans l'éthanol. La dinitro-2,4 phénylhydrazone correspondante, très peu soluble, cristallise (souvent même avant le refroidissement complet). Le composé est identifié par son point de fusion.

β) La saponification de l'ester dinitrile (II), au moyen d'une solution aqueuse de soude à 20 %, donne principalement la cétone de départ, mettant ainsi en évidence l'importance de la réaction de décyanuration en milieu très alcalin. Ainsi les composés (II) pour lesquels $R = R' = C_6H_5$ et $R = C_6H_5$, $R' = CH_3$ (durées de réaction 6 heures et 3 heures) conduisent à la benzophénone et à l'acétophénone, avec des rendements de 80 % et de 65 % respectivement. Dans ce dernier cas, à côté de l'acétophénone, il est possible d'isoler de petites quantités de diacide nitrile de formule :

$$(C_6H_5)(CH_3)C(CN).CH(CO_2H)_2$$

$$\text{ou } (C_6H_5)(CH_3)C(CO_2H).CH(CN).CO_2H$$

qui, recristallisé dans l'alcool à 50 %, fond instantanément et avec décomposition à 186°.

$C_{12}H_{11}O_4N$	Calc. %	C 61,80	H 4,72	N 6,00
	Tr.	61,59	4,73	6,04

c) *Acide nitrile éthylénique* (III).

Il est mis en évidence dans certains cas, de la manière suivante :

L'hydrolyse est conduite à l'aide de carbonate de sodium normal, en solution hydroalcoolique à 50 % d'alcool. Les durées de réaction s'échelonnent entre 1 h 30 mn et 3 h. Dans ces conditions, l'acide dinitrile (IX) évolue beaucoup plus rapidement et de petites quantités d'acide éthylénique (50 à 200 mg, lorsque $R = X.C_6H_4$, $R' = CH_3$, pour 3 heures de réaction) peuvent être isolées. Les acides éthyléniques obtenus sont identiques aux acides (III), préparés à partir des esters (I). L'ester dinitrile diphénylé ($R = R' = C_6H_5$) présente un comportement très parti-

culier et le rendement en acide (III) est de 75-78 %, pour des durées de réaction de 2 à 3 heures. L'importance de la réaction parasite de décyanuration et la stabilité du composé (III), en milieu basique, expliquent ce résultat.

d) *Acide dinitrile.*

L'acide dinitrile est instable. Nous l'avons caractérisé dans quelques cas à l'aide de son sel d'aniline.

Le mode opératoire décrit pour mettre en évidence les composés (III) a été utilisé mais les durées de réaction sont prises suffisamment courtes pour que le mélange (b) des acides obtenus contienne, en majorité, l'acide dinitrile (IX). Le mélange isolé est immédiatement traité par 4 à 5 g d'aniline bidistillée, en solution dans l'éther. L'évaporation partielle du solvant, sous vide, à la température ambiante, conduit au sel d'aniline de l'acide (IX) de formule $(R)(R')C(CN).CH(CN)CO_2^- {}^+NH_3C_6H_5$. Il est recristallisé dans l'alcool à 80 ou 95 %.

Les durées de réaction, les points de fusion et les résultats de l'analyse, se rapportant aux composés étudiés, figurent au tableau VIII.

TABLEAU VIII

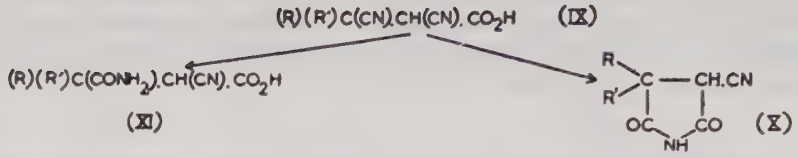
R	R'	Durée de l'hydrolyse en mn	F° C	C %		H %		N %		O %	
				Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
C_6H_5	H	15	236-238	69,62	69,60	5,12	5,18	10,92	10,89	14,33	14,31
C_6H_5	CH_3	25	236-240	70,36	70,16	5,54	5,72	10,42	10,50	13,68	13,75
$pCH_3.C_6H_5$	CH_3	15	115-119	71,03	70,96	5,92	6,08	13,08	13,29	9,97	10,06
$C_6H_5.CH_2$	$C_6H_5.CH_2$	8	184-185	75,56	75,29	5,79	5,83	8,06	8,13	10,58	10,79

Les points de fusion s'accompagnent d'une décomposition et restent difficiles à déterminer. Ils dépendent beaucoup de la pureté des produits et de la façon dont ces derniers ont été séchés.

C'est pourquoi, lors d'une publication antérieure (24), nous avons donné pour les 2 composés ($R = C_6H_5$, $R' = H$ ou CH_3) des températures de fusion notablement plus basses que celles indiquées dans le tableau VIII.

3) ÉVOLUTION DE QUELQUES ACIDES DINITRILES EN MILIEU ACIDE

L'acide dinitrile (IX) conduit à la cyano-4 pyrrolidione-2,5 (X), substituée en position 3, ou à l'acide amide nitrile (XI). Ces réactions ont été signalées antérieurement par Thorpe et ses collaborateurs (45) à propos d'esters dinitriles aliphatiques.



L'hydrolyse de l'ester dinitrile (II) est conduite suivant le mode opératoire général, au moyen d'une solution de carbonate de sodium N, hydroalcoolique. Les durées de réaction sont celles indiquées pour la préparation des sels d'aniline. L'extrait bicarbonaté est acidifié par HCl au 1/3 en excès. Une huile épaisse précipite, elle durcit au bout de quelques jours.

a) ACIDES DICYANO-2,3 PHÉNYL-3 BUTANOÏQUE ET BENZYL-3 DICYANO-2,3 PHÉNYL-4 BUTANOÏQUE (COMPOSÉS (IX) POUR LESQUELS $R = C_6H_5$, $R' = CH_3$ et $R = R' = C_6H_5.CH_2$)

Le produit obtenu est essoré, épuisé au bicarbonate puis à la soude, dans laquelle la totalité du produit est pratiquement soluble.

Après acidification de la solution de soude, l'imide nitrile (X) précipite. Le solide blanc obtenu est recristallisé dans l'alcool à 80 %.

R	R'	F° C	C %		H %		O %		N %	
			Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
C_6H_5	CH_3	101-102	67,29	67,36	4,67	4,92	14,95	15,24	13,08	12,95
$C_6H_5.CH_2$	$C_6H_5.CH_2$	128-129	75,00	74,67	5,26	5,39	10,53	11,20	9,21	9,07

Lorsque $R = C_6H_5$, $R' = CH_3$, l'acide amide nitrile (XI), soluble dans le bicarbonate, s'obtient en très faible quantité (100 mg pour 20 g d'ester dinitrile de départ). Il est recristallisé dans l'alcool à 80 %. F = 158-160° avec décomposition.

$C_{12}H_{12}O_3N_2$	Calc. %	C	62,07	H	5,15	O	20,69	N 12,07
	Tr.		61,31		5,64		21,65	11,67

b) ACIDE DICYANO-2,3 PHÉNYL-3 PROPANOÏQUE (IX)

($R = C_6H_5$, $R' = H$)

L'imide nitrile correspondante (X) n'a pas été isolée.

L'huile épaisse, obtenue après hydrolyse, cristallise complètement au bout de 4 à 5 jours. Le produit est alors essoré et le filtrat abandonne à nouveau, par évaporation, des cristaux

identiques aux premiers. On recueille ainsi 5,1 g d'acide amide nitrile (XI) qui, après lavage à l'éther et recristallisation dans l'alcool à 50 %, fond avec décomposition à 190°.

$C_{11}H_{10}O_3N_2$	Calc. %	C	60,55	H	4,58	O	22,02	N	12,84	M	218
	Tr.		60,68		4,79		22,00		12,74		219

Si l'on poursuit l'évaporation du filtrat, on isole l'acide diamide de formule $(C_6H_5)CH(CONH_2).CH(CONH_2).CO_2H$, déjà rencontré lors de la préparation de l'ester dinitrile correspondant. Il est également obtenu par évaporation des eaux mères de la réaction de saponification. On recueille ainsi environ 1 g d'acide diamide.

IV. — PREPARATION DE QUELQUES SUCCINONITRILES ET SUCCINAMIDES

Les renseignements recueillis au cours de l'étude du mécanisme de l'hydrolyse des esters dinitriles (II) ont permis de choisir les meilleures conditions opératoires pour préparer les succinonitriles (V).

1) PHÉNYL-2 BUTANEDINITRILE (phénylsuccinonitrile)

($R = C_6H_5$, $R' = H$)

Ce composé a été isolé pour la première fois par Cobb (45). La saponification de l'ester (II), au moyen d'une solution normale de carbonate de sodium hydroalcoolique, conduit au phénylsuccinonitrile (V), avec un rendement de 50 %, pour une durée opérationnelle de 1 heure (24). Nous avons préféré à cette méthode, primitivement utilisée, celle de Harley-Mason et Jackson (46).

Le dinitrile est préparé, à partir de l'ester nitrile éthylénique (I), par traitement, à l'ébullition, à l'aide d'une solution de cyanure de potassium dans l'alcool à 90° (Rdt 56-60 %, F = 65°). La formation de petites quantités d'acide diamide accompagne celle du phénylsuccinonitrile.

2) MÉTHYL-2 PHÉNYL-2 BUTANEDINITRILES

(α-méthyl α-phénylsuccinonitriles)

($R = X.C_6H_5$, $R' = CH_3$) (47)

10 g d'ester dinitrile (II) sont saponifiés à l'aide de 200 cm^3 d'une solution hydroalcoolique (50 %) de carbonate de sodium N, dans laquelle 5 g de cyanure de potassium ont été préalablement dissous. L'ébullition est maintenue entre 2 et 3 heures, suivant le dinitrile préparé. Le mélange réactionnel est alors refroidi et versé dans 500 à 600 cm^3 d'eau. Les dinitriles (tous solides) cristallisent.

Une fraction plus ou moins importante de produit peut être obtenue par extraction des eaux mères à l'éther, notamment pour X = OH. Les succinonitriles sont ensuite recristallisés dans l'éthanol à 95°. Les points de fusion de ces composés et le rendement des diverses opérations figurent au tableau IX, le résultat des analyses au tableau X.

TABLEAU IX

X	NO_2	Cl	H	CH_3	CH_3O	OH	NH_2
F° C	139	49	29	49-50	51-52	119-120	69
Temps d'ébullition en heures	2,5	3	3	2,5	3	3	2
Rdt %	52-56	75-80	76-80	83-85	81-84	78-81	75-78

TABLEAU X

X	C %		H %		O %		N %		Cl %	
	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
NO_2	61,39	61,12	4,18	4,24	14,88	14,92	19,53	19,55	—	—
Cl	64,54	64,71	4,40	4,49	—	—	13,68	13,74	17,35	17,34
H	77,64	77,53	5,88	5,97	—	—	16,47	16,54	—	—
CH_3	78,26	78,27	6,52	6,51	—	—	15,21	15,12	—	—
CH_3O	72,00	72,01	6,00	5,98	8,00	8,20	14,00	14,15	—	—
OH	70,97	71,10	5,37	5,44	8,60	8,69	15,05	14,90	—	—
NH_2	71,35	71,16	5,94	6,21	—	—	22,70	22,60	—	—

3) DIPHÉNYL-2,2 BUTANEDINITRILE (α,α-diphénylsuccinonitrile)

$(R = R' = C_6H_5)$

Ce composé a été préparé pour la première fois par F. Salmon-Legagneur (48).

a) Il peut être obtenu avec un rendement de 73 % en traitant à l'ébullition (6 heures) le dinitrile ester (II) à l'aide d'une solution aqueuse de carbonate de potassium 8 N. La réaction de décyanuration est importante, comme nous l'avons vu précédemment, mais l'acide nitrile éthylénique (III), formé au cours de cette réaction, se transforme très lentement en cétone, au pH considéré. Dans ces conditions, il fixe les ions cyanures libérés dans le milieu et conduit au dinitrile (V) par l'intermédiaire de l'acide dinitrile (IX).

b) Le diphénylsuccinonitrile peut aussi être préparé à partir de l'acide nitrile éthylénique (III) $(R = R' = C_6H_5)$.

5 g d'acide (III) sont traités, pendant 6 heures, par 25 cm^3 d'une solution aqueuse de carbonate de potassium 8 N contenant 1,5 g de

cyanure de potassium. Le dinitrile est obtenu avec un rendement de 85 % et 600 mg d'acide de départ sont récupérés.

c) L'ester nitrile éthylénique (I) est le produit de départ de choix pour une telle synthèse. Nous avons utilisé le mode opératoire décrit pour l'acide. Durée de la réaction : 8 heures. Rdt 85-90 %.

Le diphénylsuccinonitrile est recristallisé dans l'alcool à 95° : F = 112°, comme il est indiqué dans la littérature (48).

4) PRÉPARATION DE QUELQUES SUCCINAMIDES

Traités par l'acide sulfurique concentré à froid, les succinonitriles (V), donnent les diamides de formule :

$$(R)(R')C(CONH_2).CH_2.CONH_2 \quad (XII).$$

Nous utiliserons un mode opératoire décrit par d'autres auteurs (4) (6) (48) : 2 g de dinitrile sont dissous progressivement dans 28 g d'acide sulfurique à 93 %. La solution est abandonnée 24 heures à la température ambiante, puis versée sur 60 g de glace pilée. La diamide précipite immédiatement et est ensuite recristallisée dans l'éthanol à 80 %.

Les phényl— (F = 212°) (49) et diphénylsuccinamides (F = 207°) (48) sont signalées dans la littérature. Nous avons en outre préparé quelques méthylphénylsuccinamides ($R = X.C_6H_4$, $R' = CH_3$). Le rendement de ces opérations, le point de fusion des produits obtenus, ainsi que les résultats relatifs à leur analyse, figurent au tableau XI.

TABLEAU XI

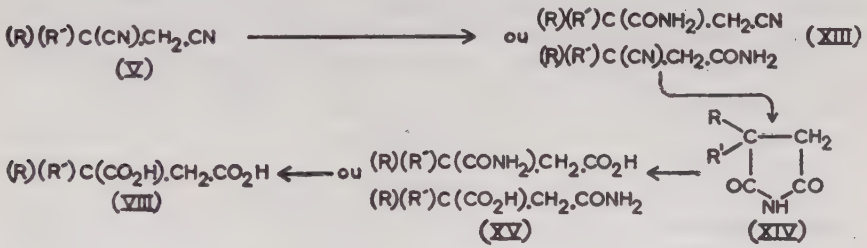
X	Rdt %	F° C	C %		H %		O %		N %		Cl %	
			Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
NO_2	75	184	52,58	52,36	5,17	5,15	25,50	25,48	16,73	16,65	—	—
Cl	40	195	—	—	—	—	—	—	11,64	11,50	14,76	15,18
H*	30	145	—	—	—	—	—	—	13,63	13,29	—	—
CH_3	40	196	65,45	65,61	7,27	7,50	14,54	14,74	12,72	12,97	—	—

Il faut remarquer que le dinitrile dibenzylé $R = R' = C_6H_5.CH_2$ n'est pas hydrolysé dans les conditions expérimentales précédentes. Nous avons, avec A. Foucaud, donné une interprétation de ce comportement particulier (50).

* La diamide ne précipite pas lorsque le mélange réactionnel est versé sur la glace. Nous avons dû neutraliser partiellement la solution à l'aide de pastilles de soude que l'on dissout en maintenant la température en-dessous de 30°. Si l'on ne procède pas à cette neutralisation, un mélange d'imide et de diacide précipite au bout d'une semaine.

V. — SAPONIFICATION MENAGEE DE QUELQUES SUCCINONITRILES

Saponifiés à ébullition, les succinonitriles de formule (V) conduisent aux diacides (VIII) par une suite d'intermédiaires azotés, conformément au schéma ci-dessous :



Les comportements des divers dinitriles étudiés présentent cependant des différences sensibles.

La saponification, au moyen de solutions de soude de concentrations variables, permet, en général, l'obtention des dérivés azotés (XIII), (XIV) et (XV) intermédiaires entre le dinitrile (V) et le diacide (VIII), mettant ainsi en évidence les différentes étapes de l'évolution du dinitrile.

1) PHÉNYL-2 BUTANEDINITRILE

($R = C_6H_5$, $R' = H$)

Il se distingue nettement de ses homologues disubstitués, car les intermédiaires (XIII), (XIV) et (XV) sont impossibles à isoler et apparaissent donc comme particulièrement instables dans le milieu réactionnel. Les diverses hydrolyses, réalisées à l'aide, soit de solutions de soude, soit de solutions de carbonate de sodium diluées, conduisent à l'acide phénylsuccinique. Des quantités variables de phénylsuccinonitrile non transformé sont récupérées, lorsque la durée de réaction est suffisamment courte.

2) MÉTHYL-2 PHÉNYL-2 BUTANEDINITRILES SUBSTITUÉS

($R = X.C_6H_4$, $R' = CH_3$)

a) *Hydrolyse par la soude N/4.*

5 g de dinitrile sont chauffés pendant 1/2 heure avec 100 cm^3 d'une solution hydroalcoolique (50 %) de soude N/4. Après refroidissement la solution est versée dans 3 fois son volume d'eau. L'amide nitrile cristallise et est essorée. L'extraction du filtrat à l'éther permet la récupération de petites quantités d'amide

nitrile (XIII) et quelquefois de dinitrile de départ. La partie aqueuse laisse précipiter, après acidification par HCl au 1/3, l'imide (XIV) accompagnée d'acide amide (XV) et de diacide (VIII). La séparation s'effectue par emploi de bicarbonate de sodium, qui dissout les acides, puis d'éther, dans lequel l'acide amide est très peu soluble. De petites quantités d'imide et d'acides (VIII) et (XV) sont récupérées en évaporant les eaux mères.

Lors de cette opération, l'amide nitrile et l'imide obtenues sont isolées avec des rendements rarement supérieurs à 20-25 % et 40-45 %. Nous les avons recristallisées dans l'alcool à 80 %.

Les points de fusion et les résultats de l'analyse concernant ces composés figurent aux tableaux XII et XIII.

TABLEAU XII

Amides nitriles $C_{11}H_{11}ON_2X$

X	F° C (*)	C %		H %		O %		N %		Cl %	
		Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
NO_2	296-298	56,65	56,57	4,72	4,96	20,60	20,86	18,02	17,88	—	—
Cl	247-248	59,32	59,26	4,94	5,05	7,19	7,46	12,58	12,60	15,95	15,70
H	258-260	70,21	70,29	6,38	6,41	8,51	8,67	14,89	15,01	—	—
CH_3	255-256	71,28	71,12	6,93	6,95	7,92	8,16	13,86	14,00	—	—
CH_3O**	249-250	63,44	63,36	6,60	6,68	17,62	17,42	12,33	12,72	—	—
NH_2**	260	62,26	61,88	6,60	6,79	11,32	11,78	19,81	19,57	—	—

TABLEAU XIII

Imides $C_{11}H_{10}O_2NX$

X	F° C	C %		H %		O %		N %		Cl %	
		Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
NO_2***	159	56,41	56,34	4,27	4,40	27,35	27,28	11,96	11,86	—	—
Cl	152	59,06	59,03	4,47	4,61	14,31	14,36	6,26	6,16	15,88	16,06
H***	81	69,84	69,81	5,82	5,87	16,93	16,87	7,41	7,60	—	—
CH_3	102	70,93	70,58	6,40	6,42	15,76	16,05	6,89	6,97	—	—
CH_3O	108	65,75	65,37	5,93	6,36	21,92	22,20	6,39	6,47	—	—
NH_2	154	64,70	64,20	5,88	6,12	15,68	15,34	13,72	14,21	—	—

* Les points de fusion instantanée sont déterminés au bloc Maquenne.

** Les amides nitriles méthoxylée et aminée cristallisent avec 1/2 molécule d'eau.

*** Les imides correspondantes sont signalées dans la littérature (6) (51).

Remarques :

1° — La structure de l'amide nitrile (XIII) n'a pu être déterminée.

2° — Les acides amides (XV) sont isolés dans les seuls cas où X = NO_2, Cl ou CH_3O. Rdts respectifs 6-7 % ; 7-8 % ; 11-12 %.

3° — Pour tous les composés aminés les acidifications s'effectuent au moyen d'acide acétique dans les conditions de pH signalées lors de la préparation du dinitrile.

b) *Hydrolyse par la soude N.*

L'hydrolyse est conduite pendant 1 heure de la même façon qu'avec la soude N/4. De petites quantités d'amide nitrile sont parfois isolées (moins de 1 %) et un mélange d'imide, d'acide amide (XV) et de diacide (VIII) est également obtenu. La séparation de ces composés s'effectue comme indiqué précédemment. Les rendements moyens en imide, acide amide et diacide exprimés en % figurent au tableau XIV.

TABLEAU XIV

X	NO_2	Cl	H	CH_3	CH_3O
Imide	21	29	30	26	27
Acide amide	29	16	traces	traces	33
Diacide	11	13	35	38	6

L'étude de l'ouverture des imides dissymétriquement substituées, réalisée par A. Foucaud (6), nous autorise à attribuer aux acides amides (XV) isolés, la structure (R)(R')C($CONH_2$).CH_2.CO_2H (XV'), l'attaque nucléophile de l'ion OH^- s'effectuant préférentiellement sur le carbone le moins encombré. Les analyses et points de fusion de ces composés recristallisés dans l'éthanol à 90 % figurent au tableau XV.

TABLEAU XV

Acides amides $C_{11}H_{12}O_3N$

X	F° C	C %		H %		O %		N %	
		Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
NO_2	180-181*	52,38	52,16	4,76	4,91	31,74	31,80	11,11	11,16
Cl	197-198	54,66	54,63	4,97	5,14	19,87	19,79	5,79	6,02
CH_3O	189	60,76	60,67	6,33	6,28	27,00	27,00	5,91	5,94

* Composé préparé antérieurement par A. Foucaud (6).

Remarques :

1°) Le tableau XIV indique les rendements en produits non recristallisés, mais relativement purs. La solubilité de certains des composés dans l'eau et le nombre des opérations de séparation ne permettent pas de récupérer la totalité du produit de départ transformé.

2°) Nous n'avons pas isolé d'acide amide pur lors de l'hydrolyse du dinitrile avec X = H ou CH_3. Cependant le test classique à l'hydroxamate ferrique (52) met en évidence la présence de ces composés, en faibles quantités, à côté du diacide. L'hydrolyse facile de l'acide amide, déjà signalée pour X = H, explique ce résultat.

3) DIPHÉNYL-2,2 BUTANEDINITRILE

($R = R' = C_6H_5$)

a) *Hydrolyse par la soude N/4.*

Traité par la soude N/4 pendant 1/2 heure, dans les conditions signalées pour les méthylphénylsuccinonitriles, ce composé conduit à l'amide nitrile (XIII) (Rdt 76-77 %) et à l'imide (XIV) (Rdt 16 %). Pour une durée de réaction de 1 heure, les rendements sont respectivement 68 et 21 %.

b) *Hydrolyse par la soude N.*

Chauffé à reflux avec une solution hydroalcoolique de soude N, pendant 1 h 30 mn, le diphénylsuccinonitrile permet d'obtenir l'amide nitrile et l'imide avec des rendements de 41 à 52 % respectivement. De petites quantités d'acides (XV) et (VIII) sont isolées. L'imide diphénylée (XIV) F = 139-140° a été préparée pour la première fois à partir du diphényl-3,3 carbamoyl-3 propanoate d'éthyle, par F. Salmon-Legagneur (48), et l'ouverture du cycle imidique, sous l'action de la soude, étudiée par A. Foucaud (6).

c) *Etude particulière de l'amide nitrile (XIII) obtenue.*

Recristallisée dans l'alcool à 95°, elle fond à 268-270° (Bloc Maquenne).

$C_{16}H_{14}ON_2$	Calc. %	C	76,80	H	5,60	O	6,40	N 11,20
	Tr.		76,91		5,90		6,60	11,36

Ce composé est différent de la cyano-3 diphényl-3,3 propionamide, F = 217°, préparée par F. Salmon-Legagneur (48). L'amide nitrile isomère obtenue par saponification du dinitrile est donc la cyano-3 diphényl-2,2 propanamide de formule :

$(C_6H_5)_2C(CONH_2).CH_2.CN$ (XIII').

Il convient de signaler la différence de comportement du nitrile phényl benzylsuccinique qui conduit à la cyano-3 phényl-3 benzyl-3 propanamide (6). La formation du composé (XIII') peut s'expliquer en invoquant l'effet polaire de la disubstitution phénylée sur le carbone du groupement nitrile le plus proche.

Traitée à froid en solution hydroalcoolique (50 % d'éthanol) par l'acide chlorhydrique au 1/6, l'amide nitrile (XIII') se transforme lentement en imide. Cette transformation peut également être réalisée au moyen de l'acide sulfurique concentré.

Enfin le composé (XIII') peut être obtenu à partir du dinitrile ester correspondant (II) : 5 g de dinitrile ester (II) sont dissous dans 50 cm^3 de soude normale et abandonnés 6 jours à la température ambiante. On peut isoler dans ces conditions, à côté de l'acide nitrile éthylénique (III), l'acide amide nitrile de formule :

$$(C_6H_5)_2C(CONH_2).CH(CN).CO_2H.$$

Ce dernier, instable, se décarboxyle assez rapidement à la température ambiante, avec formation d'amide nitrile.

VI. — PREPARATION DE QUELQUES ACIDES ET ESTERS SUCCINIQUES DISSYMETRIQUEMENT SUBSTITUES

La saponification des succinonitriles (V), réalisée au moyen d'une solution de potasse concentrée, conduit généralement aux diacides (VIII) avec des rendements pratiquement quantitatifs. L'acide méthyl-2 paranitrophényl-2 butanedioïque fait exception. Il est préparé par hydrolyse sulfurique de l'ester dinitrile (II) correspondant.

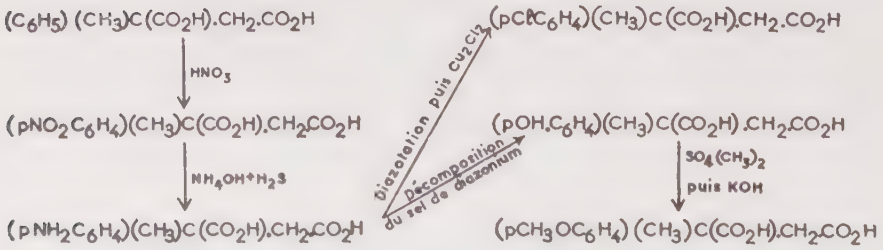
Cependant certaines acétophénones substituées de formule générale $(p\,X.C_6H_4)(CH_3)C=O$, utilisées comme matières premières de départ en vue de l'obtention des acides méthylphénylsucciniques substitués, sont d'un prix de revient relativement élevé ($X = NO_2$ et NH_2 principalement). Nous avons dans ces cas préparé les acides substitués, à partir de l'acide non substitué ($R = C_6H_5$, $R' = CH_3$).

L'introduction d'un substituant en position para sur le noyau benzénique s'effectue suivant des procédés classiques en série aromatique. L'acide non substitué est nitré et les isomères séparés, le « squelette succinique » ($>C(CO_2H).CH_2.CO_2H$) orientant en position para et ortho.

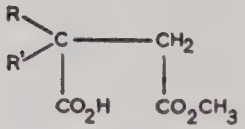
Le dérivé nitré est ensuite réduit en dérivé aminé lequel après diazotation permet le passage aux dérivés chloré, hydroxylé et méthoxylé. Ce travail doit donc dégager l'influence du « squelette succinique », sur la réactivité du groupement aminé en position para.

L'ensemble des opérations est schématisé dans le tableau XVI.

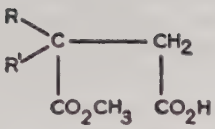
TABLEAU XVI



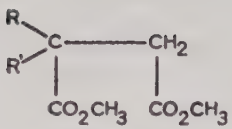
Aux acides succiniques dissymétriquement substitués correspondent 2 esters acides, isomères de position : (XVI) et (XVII) et un diester méthylique (XVIII).



(XVI)



(XVII)



(XVIII)

Nous avons également préparé quelques esters acides (XVI) et (XVII), non encore signalés dans la littérature, dans le but de déterminer leur constante d'ionisation et ainsi de préciser certaines hypothèses avancées sur l'interaction entre les 2 groupements carboxyles des acides succiniques.

1) ACIDE PHÉNYL-2 BUTANEDIOÏQUE (acide phénylsuccinique)

($R = C_6H_5$, $R' = H$)

Le dinitrile correspondant s'hydrolyse très facilement et le diacide (VIII) peut être obtenu au moyen d'une solution hydroalcoolique de carbonate de sodium normal (5 g de dinitrile pour 100 cm^3 de solution) avec des rendements de 78 et 88 %, pour des durées de réaction de 5 heures et de 16 heures. Recristallisé dans l'alcool à 50 %, il fond à 167° au banc Kofler, comme indiqué dans la littérature.

Dans les mêmes conditions expérimentales, le dinitrile diphénylé n'est pas transformé et le dinitrile phényl méthylé n'est que très partiellement hydrolysé.

2) ACIDE DIPHÉNYL-2,2 BUTANEDIOÏQUE

(acide α, α-diphénylsuccinique)

($R = R' = C_6H_5$)

Cet acide a éte préparé pour la première fois par F. Salmon-Legagneur (1). Cragoe et ses collaborateurs (3) l'obtiennent en effectuant l'hydrolyse sulfurique du dinitrile ester (II) correspondant.

Nous l'avons obtenu à partir du dinitrile, en traitant ce dernier par la potasse à 20 %.

10 g de diphénylsuccinonitrile sont chauffés à reflux avec 100 cm^3 de potasse à 20 % jusqu'à cessation de dégagement de NH_3, ce qui demande environ 36 heures. Après refroidissement, on étend d'eau (200 cm^3) et on acidifie avec HCl au 1/3. Le diacide précipite, mélangé de silice provenant de l'attaque du ballon par la potasse concentrée. Il est séparé par extraction à l'éther au soxhlet. Recristallisé dans l'alcool à 80 %, sa température de fusion

instantanée est bien de 197-199° comme il est indiqué dans la littérature (48). Rendement en diacide 88-89 % pour cette saponification, soit 70 % par rapport à la benzophénone de départ.

Nous avons également préparé le diacide au moyen de la méthode de Cragoe. L'hydrolyse sulfurique effectuée pendant 12 heures conduit à un mélange de diacide et d'anhydride F = 90° (48). Rdt 80-85 %. La saponification du produit obtenu, pendant 72 heures, à l'aide d'une solution de potasse à 20 %, signalée par Cragoe, paraît superflue dans ces conditions. En effet, la soude diluée, à froid, transforme l'anhydride en diacide après quelques minutes de contact.

3) ACIDES MÉTHYL-2 PHÉNYL-2 BUTANEDIOÏQUES

(acides α-méthyl α-phénylsucciniques)

($R = X.C_6H_4$, $R' = CH_3$)

a) SAPONIFICATION DES MÉTHYLPHÉNYLSUCCINONITRILES.

Le mode opératoire décrit pour la préparation de l'acide diphénylsuccinique est utilisé. L'agent hydrolysant est la potasse à 10 %. Le diacide, pratiquement pur, cristallise très facilement après acidification et les rendements sont excellents.

X	H	Cl	CH_3	CH_3O	OH
Rdt %	85	93	85	95	90

Ces diacides ont été recristallisés dans l'acide acétique à 50 %, à l'exception du dérivé hydroxylé pour lequel le mélange éther-éther de pétrole a été utilisé. Les points de fusion et les résultats de l'analyse figurent au tableau XVII, page 62.

Le diacide nitré n'a pas été obtenu en utilisant cette méthode.

Les préparations de quelques acides méthylphénylsucciniques substitués, à partir du diacide non substitué (l'ensemble des réactions est schématisé au tableau XVI), et celle du diacide aminé, à partir du dinitrile correspondant, vont faire l'objet d'un exposé détaillé.

b) ACIDE MÉTHYL-2 PARANITROPHÉNYL-2 BUTANEDIOÏQUE ($X = NO_2$).

L'hydrolyse, au moyen de la soude hydroalcoolique N, permet d'isoler de petites quantités de diacide (chapitre V). Avec la potasse à 10 %, le mélange réactionnel devient très coloré et les produits de la réaction difficiles à caractériser.

Il a été possible d'obtenir le diacide nitré, directement à partir du dinitrile ester (II) correspondant, par la technique de Cragoe, Robb et Sprague (3), que nous avons légèrement modifiée.

10 g de dinitrile ester nitré sont introduits dans un ballon contenant 46 g d'acide sulfurique concentré, 22,65 g d'acide acétique et 9 g d'eau. Le mélange est chauffé au bain d'huile et l'ester dinitrile complètement dissous à 80-85°. On observe un dégagement gazeux et on maintient la température jusqu'à cessation de ce dégagement.

On porte alors à 120-130° pendant 14 heures. Au refroidissement l'acide nitré cristallise dans le milieu réactionnel. Il est essoré sur verre fritté, lavé à l'eau, dissous dans du bicarbonate de sodium normal et reprécipité par l'acide chlorhydrique au 1/3. Le diacide nitré, pratiquement pur, se présente sous forme de cristaux blancs. Rdt 55 %.

Recristallisé dans des solvants aqueux (acide acétique dilué par exemple), il subit une fusion pâteuse dès 140°, se solidifie à nouveau sur le banc Kofler pour fondre ensuite vers 165-167° (littérature (6) F = 168°). Recristallisé dans l'eau, il fond nettement à 142°. L'analyse (tableau XVII, page 62) confirme l'existence d'un hydrate à une molécule d'eau. La déshydratation de ce composé, sur le banc Kofler, conduit à la forme anhydre F = 165-167°.

Il est à noter que l'hydrolyse du dinitrile (V), à l'aide de la méthode de Cragoe, se solde par un échec et conduit à des produits fortement charbonnés. La nitration de l'acide phénylsuccinique suivant la technique décrite par A. Foucaud (6), permet également d'obtenir ce diacide.

c) ACIDE MÉTHYL-2 PARAAMINOPHÉNYL-2 BUTANE-DIOÏQUE (X = NH_2).

α) *A partir du dinitrile.*

La saponification du dinitrile est réalisée suivant le mode opératoire général décrit précédemment. Après addition d'eau, la solution est acidifiée à l'aide d'acide acétique glacial en excès. L'acétate relatif à la fonction NH_2 cristallise (Rdt 80 %). Recristallisé dans l'acide acétique à 50 %, il fond avec décomposition à 172-175° (Kofler).

$C_{13}H_{17}O_6N$	Calc. %	C	55,12	H	6,00	O	33,92	H	4,94	M	286
	Tr.		55,10		5,99		33,91		5,00		283

L'acétate est alors dissous dans l'eau, à saturation (pH de la solution 2,8-2,9). Le pH est ajusté à la valeur 3,8 au moyen de potasse solide puis la solution partiellement évaporée et le pH réajusté ; le diacide précipite ; recristallisé dans le méthanol à 80 %, il fond à 216-218°, avec décomposition (analyse voir tableau XVII, page 62).

Remarques :

1) La première acidité de l'acide succinique étant relativement forte et la basicité de l'amine faible, le diacide aminé précipitera dans une zone de pH relativement étroite et pour une valeur moyenne assez basse. Des essais systématiques ont montré que les pH de précipitation doivent être compris entre 3,5 et 4 unités pH.

2) Le diacide aminé est très soluble dans le méthanol, même à froid, assez peu soluble dans l'eau à l'ébullition et très peu soluble dans la plupart des solvants organiques.

β) *A partir du diacide nitré.*

7,5 g de diacide nitré sont dissous dans 25 cm^3 d'ammoniaque 6 N. On fait barboter un courant de H_2S dans la solution maintenue au bain-marie à 60° pendant 6 heures et constamment agitée. Au cours de la réduction la solution change progressivement de couleur : de verte, elle devient rouge orangé, et enfin brune. Lorsque cette réduction est terminée, la solution est portée au bain-marie bouillant. Le soufre qui se sépare est éliminé par filtration, cette opération étant répétée plusieurs fois. Lorsque la précipitation du soufre a cessé, la solution, dont le volume a diminué, est acidifiée au moyen d'acide acétique. L'acétate cristallise et est essoré (Rdt = 70 %). Le passage au diacide aminé s'effectue de la manière indiquée précédemment.

Les produits obtenus, acétate et diacide aminé, sont identiques à ceux préparés par hydrolyse basique du dinitrile (V). Ils sont en général moins colorés, mais en revanche, souillés d'un peu de soufre et de produits soufrés.

Il convient de signaler que la réduction du diacide nitré est possible au moyen de chlorure stanneux et d'acide chlorhydrique, mais la méthode précédente nous a donné de meilleurs résultats.

d) ACIDE MÉTHYL-2 PARACHLOROPHÉNYL-2 BUTANEDIOÏQUE (X = Cl).

Il est obtenu à partir du diacide aminé, après diazotation et décomposition du sel de diazonium par le chlorure cuivreux, en solution chlorhydrique.

3 g d'acétate du diacide aminé sont dissous dans 22,5 cm^3 d'eau, auxquels on a mélangé 6,5 cm^3 d'acide chlorhydrique fumant. Le mélange est refroidi dans de la glace et on ajoute goutte à goutte, sous bonne agitation, une solution de nitrite de sodium (170 g/l), jusqu'à réaction positive à l'iodure de potassium en milieu sulfurique. La solution est alors abandonnée un quart d'heure, en maintenant l'agitation, et versée lentement dans 15 cm^3 d'une solution chlorhydrique bouillante de chlorure cuivreux, préparée à partir de 5,35 g de sulfate de cuivre, suivant

la technique décrite dans « Organic syntheses » (53). Après refroidissement le diacide chloré cristallise. Recristallisé dans l'acide acétique à 50 %, il fond à 183-184°. Acide chloré pur F = 185°. Point de fusion du mélange 184-185°.

f) ACIDE MÉTHYL-2 PARAHYDROXYPHÉNYL-2 BUTANE-DIOÏQUE (X = OH).

Nous avons cherché à le préparer en décomposant le sel de diazonium de l'acide aminé. Les essais de décomposition, effectués dans les conditions habituelles et notamment en milieu sulfurique moyennement concentré, se sont soldés par des échecs. Compte tenu de la grande stabilité relative du sel de diazonium qui se conserve plusieurs jours à la température ambiante, nous avons dû augmenter la température de la solution sulfurique, en lui ajoutant du sulfate de sodium solide. Le rendement reste cependant très faible (10 %).

Technique opératoire : D'une part on diazote, de la manière indiquée pour le dérivé chloré, une solution de 4 g de diacide aminé dans 25 cm^3 d'eau auxquels on a ajouté 3 cm^3 d'acide sulfurique concentré et on abandonne le mélange pendant 30 minutes.

D'autre part, on chauffe un mélange de 200 cm^3 d'eau, 220 cm^3 d'acide sulfurique concentré (d = 1,83) et 320 g de sulfate de sodium, jusqu'à dissolution de ce dernier. La solution est alors divisée en 4 parties égales qui sont portées séparément à l'ébullition (135-140°). Dans une fraction, la solution de sel de diazonium est ajoutée goutte à goutte sous bonne agitation et en maintenant l'ébullition pour provoquer sa décomposition instantanée. On arrête l'addition de sel de diazonium lorsque la solution sulfurique commence à se colorer de façon sensible. L'opération est poursuivie en utilisant la seconde fraction, et ainsi de suite.

Lorsque la totalité du sel de diazonium a été ajoutée, on étend d'eau chaque fraction pour éviter la précipitation du sulfate de sodium et on extrait 2 fois à l'éther. L'éther est séché sur sulfate de sodium anhydre et évaporé. On obtient ainsi 0,4 g de produit qui, recristallisé dans le mélange éther-éther de pétrole, fond à 195-196°. Le mélange du composé obtenu et du diacide hydroxylé pur (F = 196-197°) ne présente aucun abaissement de point de fusion.

g) ACIDE MÉTHYL-2 PARAMÉTHOXYPHÉNYL-2 BUTANE-DIOÏQUE ($X = CH_3O$).

Le diacide hydroxylé est traité par le sulfate de méthyle en milieu basique et les produits obtenus sont saponifiés à l'ébullition par la soude à 10 %. L'estérification des groupements

carboxyliques, qui peut être totale ou partielle (diester ou ester acide) sous l'action du sulfate de méthyle, rend nécessaire la 2e phase de l'opération.

3 g de diacide hydroxylé sont dissous à froid dans 100 cm^3 de soude à 10 %. On ajoute 22,5 cm^3 de sulfate de méthyle et on agite pendant 3 heures et demie. Le mélange réactionnel est épuisé à l'éther et la solution éthérée séchée, puis évaporée. On obtient ainsi 0,8 g de produit huileux. Après acidification, la couche aqueuse laisse précipiter un produit qui cristallise avec difficulté et fond très mal vers 80° (1,9 g). L'huile et le produit solide, saponifiés séparément par la potasse à 10 % pendant 8 heures, conduisent au même composé F = 184-185° (diacide méthoxylé pur F = 185°). Le mélange de l'échantillon obtenu et du diacide méthoxylé pur ne présente aucun abaissement de point de fusion. Le rendement global de la préparation, calculé par rapport au diacide hydroxylé de départ, est égal à 71 %.

Les points de fusion et les résultats de l'analyse, se rapportant aux acides méthylphénylsucciniques, figurent au tableau XVII.

TABLEAU XVII

Diacides $C_{11}H_{11}O_4X$

X	F° C	C %		H %		O %		N ou Cl %	
		Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
NO_2 (*) ($+H_2O$)	142	48,71	49,19	4,79	4,66	41,33	40,70	5,16	5,32
Cl	185	54,43	54,53	4.53	4,66	26,39	26,18	14,64	14,79
H(**)	163-164	63,46	63,67	5,77	5,85	30,77	30,85	—	—
OH	196-197	58,93	58,88	5,35	5,48	35,71	35,31	—	—
CH_3	187-188	64,86	64,97	6,30	6,22	28,83	28,96	—	—
CH_3O	185	60,50	60,48	5,88	5,90	33,61	33,91	—	—
NH_2	216-218	59,19	59,18	5,83	5,97	28,70	28,88	6,28	6,04

4) PRÉPARATION DE QUELQUES MÉTHYLPHÉNYLSUCCINATES DE MÉTHYLE SUBSTITUÉS

Les diesters et esters acides phényl et diphénylsuccinique ont été préparés et les constantes d'ionisation de ces derniers mesurées (4).

* Ce composé a été isolé pour la première fois (sous forme anhydre) par A. Foucaud (6) lors de la nitration de l'acide méthyl-2 phényl-2 butanedioïque.

** Smith et Horwitz (2) l'ont préparé antérieurement avec des rendements médiocres, par hydrolyse chlorhydrique du dinitrile ester (II).

Les succinates de méthyle non substitués (X = H) et nitrés (X = NO_2) ont été obtenus récemment (54). Nous avons préparé les dérivés chlorés, méthoxylés et méthylés (X = Cl, CH_3O et CH_3) et déduit leur structure (XVI) ou (XVII) de l'examen des données relatives à leurs constantes d'ionisation.

a) PRÉPARATION DES ESTERS ACIDES (XVI).

F. Salmon-Legagneur et H. Le Moal ont montré que ces esters acides se préparent avec de bons rendements à partir de l'anhydride correspondant. Ils peuvent également être obtenus à partir du diacide par estérification directe en présence d'acide sulfurique (48).

5 g de diacide sont traités à l'ébullition pendant 2 heures à l'aide de 25 cm^3 de méthanol et 0,5 cm^3 d'acide sulfurique concentré. Le mélange refroidi est versé dans un excès de solution de carbonate de sodium étendu. L'ester neutre est épuisé à l'éther et la solution carbonatée acidifiée. L'ester acide précipite et cristallise. Il est alors essoré, lavé à l'eau, séché et recristallisé dans le méthanol à 50 % ou mieux, dans le mélange benzène-éther de pétrole.

Les rendements en ester acide et en diester, les points de fusion des esters acides et les résultats de l'analyse, relatifs à ces composés, figurent au tableau XVIII.

TABLEAU XVIII

X	Rdt % (XVI)	Rdt % (XVIII)	F° C	C %		H %		O ou Cl %	
				Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
Cl	66	24	90-91	56,14	56,47	5,07	5,12	13,84	13,84
CH_3O	60	22	82-83	61,90	62,00	6,35	6,25	31,74	31,72
CH_3	68	27	91-92	66,10	66,06	6,78	6,81	27,12	27,41

b) PRÉPARATION DES DIESTERS (XVIII).

3 g d'ester acide (XVI) sont dissous dans 15 cm^3 de méthanol absolu. On ajoute une solution de 1 g de soude dans 4 cm^3 d'eau puis 2 g de sulfate de méthyle et on maintient à l'ébullition pendant 1 heure. Le mélange est versé dans une solution de carbonate de sodium en excès et épuisé à l'éther. L'évaporation de l'éther après séchage conduit au diester. L'acidification de la solution carbonatée permet de récupérer des quantités plus ou moins importantes d'ester acide non transformé.

Le diester méthylé a été obtenu cristallisé. Il fond à 38° (bain de mercure) après recristallisation dans le méthanol à 90°.

$C_{14}H_{18}O_4$ Calc. % C 67,20 H 7,20 O 25,60
Tr. 67,18 7,12 25,58

c) PRÉPARATION DES ESTERS ACIDES (XVII).

5 g de diester sont dissous dans 6 cm^3 de méthanol absolu. On ajoute alors une solution de 0,6 g de soude dans 6 cm^3 d'eau. Le mélange est chauffé à reflux pendant une demi-heure et, après refroidissement, versé dans une solution de carbonate de sodium en excès. L'épuisement de la solution à l'éther élimine la partie du diester non transformé. L'acidification de la solution carbonatée donne ensuite l'ester acide (XVII). Tous les composés obtenus ont été recristallisés dans le mélange benzène-éther de pétrole.

Les rendements, les points de fusion et les résultats des analyses figurent au tableau XIX.

TABLEAU XIX

X	Rdt %	F° C	C %		H %		O ou Cl %	
			Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
Cl	52	80	—	—	—	—	13,84	14,10
CH_3O	58	105	61,90	62,12	6,35	6,26	31,74	32,19
CH_3	46	105	66,10	66,27	6,78	6,59	27,12	27,04

TROISIEME PARTIE

ETUDE CINETIQUE DE L'HYDROLYSE ET DE LA CYANURATION DES CYANO-2 PROPENE-2 OATES D'ETHYLE (I)

GENERALITES

Lors de l'étude de l'hydrolyse alcaline des dicyanopropanoates (II) (2e partie, chapitre III), nous avons mis en évidence l'existence de la réaction réversible de décyanuration chez ces composés. L'ester nitrile éthylénique (I) formé conduit, soit directement, soit par l'intermédiaire de l'acide nitrile (III), à la cétone correspondante, conformément au schéma de la page 42.

Nous nous sommes proposés dans cette partie de préciser l'influence de la structure des composés, c'est-à-dire de la nature de R et R', sur les différentes réactions rencontrées. Dans ce but nous avons procédé à leur étude cinétique.

La cinétique des additions nucléophiles sur les liaisons éthyléniques, a fait, jusqu'à présent, l'objet de peu de travaux, c'est pourquoi l'action des ions OH^- sur les composés (I) et (III) et l'action des ions CN^- sur les composés (I) nous ont paru intéressantes.

Il s'est malheureusement avéré impossible de suivre la réaction de décyanuration (5).

En effet, aux pH alcalins où cette réaction se manifeste avec une vitesse mesurable, l'ester dinitrile (II) évolue simultanément pour donner l'acide nitrile (IX), lui-même instable dans les conditions expérimentales. Or cet acide nitrile (IX) n'est pas isolable à l'état pur, il en résulte que la concentration des différents composés présents dans le milieu réactionnel, ne peut être déterminée par la méthode spectrophotométrique que nous avons utilisée au cours de ce travail.

Cependant cette technique présente des avantages certains ; elle permet notamment de doser dans une même solution le dicyanopropanoate (II), l'ester éthylénique (I), l'acide (III) et la cétone correspondante ; toutefois, elle nécessite un travail préliminaire assez long et délicat : tracés de spectres, choix des longueurs d'onde avec lesquelles s'effectuent les mesures, vérification des lois photométriques et détermination des coefficients d'extinction moléculaire pour chaque composé.

Lorsque les conditions de dosage de ces composés ont été bien fixées, il devient possible de suivre leur évolution dans un milieu donné, en déterminant leurs concentrations à des temps variables.

Mais l'étude cinétique reste compliquée du fait de l'existence de plusieurs réactions compétitives. Ainsi, l'addition des ions CN^- sur les esters (I) s'accompagne, en milieu basique, de la saponification de la fonction ester et de la coupure de la double liaison.

Les conditions de milieu et de température ont toujours été choisies de manière :

— à limiter autant que possible le nombre des réactions simultanées,

— à permettre un examen convenable de la cinétique, les réactions étudiées ne devant être ni trop lentes, ni trop rapides.

I. — PARTIE THEORIQUE

1) DOSAGE D'UN COMPOSÉ EN SOLUTION

L'absorption des radiations monochromatiques par un grand nombre de substances en solution suit la loi de Beer-Lambert :

$$\mathrm{Log}_{10} \frac{I_0}{I} = D = \varepsilon c l$$

I_0 et I désignent les intensités des faisceaux incident et émergent, D, c et l représentent respectivement la densité optique, la concentration molaire du produit dissous et l'épaisseur de la cuve en cm. ε est le coefficient d'extinction moléculaire du soluté.

Si la densité optique D peut être mesurée par l'appareil, la loi offre la double possibilité de déterminer ε, lorsque c est connu, ou inversement.

2) DOSAGE D'UN MÉLANGE DE COMPOSÉS EN SOLUTION

A une longueur d'onde donnée, la loi d'additivité des densités optiques, applicable dans de nombreux cas, s'écrit :

$$D = \varepsilon_A \; c_A \; l + \varepsilon_B \; c_B \; l + \ldots$$

ε_A, ε_B, ... représentent les coefficients d'extinction moléculaire des composés A et B, c_A , c ... étant les concentrations correspondantes.

Si d'une part, la somme des concentrations :

$$C = c_A + c_B + \ldots$$

et si, d'autre part, les coefficients d'extinction ε_A, ε_B, ... relatifs à plusieurs longueurs d'onde, sont connus, il est possible de déterminer la concentration de chacun des n solutés présents dans la solution. Il suffit en effet de mesurer la densité optique de cette solution pour (n — 1) longueurs d'onde. La résolution du système d'équations linéaires à n inconnues permet le calcul des diverses concentrations.

3) PRINCIPE DES DOSAGES EFFECTUÉS AU COURS DES DIVERSES ÉTUDES CINÉTIQUES

Les esters et acides éthyléniques (I) et (III), à structure conjuguée, absorbent fortement dans les régions du spectre facilement explorables par les spectrophotomètres à optique de quartz. Les coefficients d'extinction moléculaire maxima sont en général de l'ordre de 10^4 alors que certains composés formés au cours des diverses réactions comme l'acide cyanacétique et les dérivés résultant de son hydrolyse, présentent de faibles coefficients d'absorption, négligeables devant 10^4. Il en est de même, d'ailleurs, des réactifs minéraux présents dans la solution. Seuls les cétones pour lesquelles le noyau benzénique est conjugué avec le groupement carbonyle et les dicyanopropanoates (II) en milieu basique (ion mésomère), manifestent des absorptions du même ordre de grandeur que les composés éthyléniques (I) et (III).

a) Lors de l'étude cinétique de la cyanuration des esters (I), les composés (I), (II), (III) et la cétone correspondante sont présents dans le milieu. La détermination d'une concentration nécessite la mesure de la densité optique à 3 longueurs d'onde différentes, λ, λ', λ''. Si l'on effectue les mesures avec des cuves d'épaisseur $l = 1$ cm, les quatre équations résolvantes s'écrivent :

$$c = c_1 + c_2 + c_3 + c_4 \quad (1)$$

$$D = \varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2 + \varepsilon_3 c_3 + \varepsilon_4 c_4 \quad (2)$$

$$D' = \varepsilon'_1 c_1 + \varepsilon'_2 c_2 + \varepsilon'_3 c_3 + \varepsilon'_4 c_4 \quad (3)$$

$$D'' = \varepsilon''_1 c_1 + \varepsilon''_2 c_2 + \varepsilon''_3 c_3 + \varepsilon''_4 c_4 \quad (4)$$

Les indices $_1$, $_2$, $_3$ et $_4$ se rapportent respectivement à l'ester (I), à l'acide (III), à la cétone et au dicyanopropanoate (II) ; c désigne la concentration initiale en ester nitrile éthylénique (I).

A l'instant t, où les densités optiques relatives aux trois longueurs d'onde choisies sont D, D' et D'', la concentration du composé (I) est donnée par le rapport des 2 déterminants.

$$c_1 = \begin{vmatrix} c & 1 & 1 & 1 \\ D & \varepsilon_2 & \varepsilon_3 & \varepsilon_4 \\ D' & \varepsilon'_2 & \varepsilon'_3 & \varepsilon'_4 \\ D'' & \varepsilon''_2 & \varepsilon''_3 & \varepsilon''_4 \end{vmatrix} \Bigg/ \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ \varepsilon_1 & \varepsilon_2 & \varepsilon_3 & \varepsilon_4 \\ \varepsilon'_1 & \varepsilon'_2 & \varepsilon'_3 & \varepsilon'_4 \\ \varepsilon''_1 & \varepsilon''_2 & \varepsilon''_3 & \varepsilon''_4 \end{vmatrix}$$

Les autres concentrations peuvent être calculées de manière analogue.

b) Lors de l'hydrolyse des esters (I) trois composés sont présents dans le milieu : l'ester (I), l'acide (III) et la cétone ; il suffit de mesurer la densité optique à 2 longueurs d'onde. Dans le but d'éviter de nouvelles déterminations des coefficients d'extinction moléculaire, les dosages spectrophotométriques ont été effectués aux longueurs d'onde λ et λ'' déjà utilisées pour étudier la cinétique de la réaction de cyanuration.

Le système de 2 équations à 3 inconnues ainsi obtenu, permet le calcul des concentrations c_1, c_2, c_3 ; c désigne la concentration initiale de l'ester (I). Ainsi c_1 sera donné par le rapport :

$$c_1 = \frac{\begin{vmatrix} c & 1 & 1 \\ D & \varepsilon_2 & \varepsilon_3 \\ D'' & \varepsilon''_2 & \varepsilon''_3 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \varepsilon_1 & \varepsilon_2 & \varepsilon_3 \\ \varepsilon''_1 & \varepsilon''_2 & \varepsilon''_3 \end{vmatrix}}$$

c) Enfin deux composés, dosables spectrophotométriquement, existent dans le milieu réactionnel lorsqu'on étudie l'action des ions OH^- sur l'acide (III), ce dernier conduisant à la cétone correspondante.

La mesure de la densité optique D_1 à une seule longueur d'onde λ_1 suffit dans ce cas.

Le système résolvant devient $c = c_2 + c_3$

$$D_1 = \varepsilon_A c_2 + \varepsilon_C c_3$$

l'épaisseur des cuves étant toujours égale à 1 cm.

La concentration c_2 de l'acide dans le mélange est alors donnée par la relation :

$$c_2 = \frac{D_1 - \varepsilon_C c}{\varepsilon_A - \varepsilon_C}$$

ε_A et ε_C désignent les coefficients d'extinction moléculaire de l'acide et de la cétone, à la longueur d'onde λ_1 et c représente la concentration initiale de l'acide (III).

4) LOIS CINÉTIQUES. CALCUL DES CONSTANTES DE VITESSE

a) ACTION DES IONS OH^- SUR LES ACIDES NITRILES ÉTHYLÉNIQUES (III).

L'hydrolyse est effectuée, en milieu hydroalcoolique, à l'aide de potasse 2,12 M en très grand excès par rapport à l'acide : la concentration des ions OH peut être considérée comme inva-

riante. La cinétique est du premier ordre par rapport à l'acide. La loi différentielle s'écrit :

$$-\frac{d\,c_2}{d\,t} = K_1 c_2 \text{ d'où } K_1 = \frac{2{,}303}{t}\log_{10}\frac{c}{c_2} \qquad (5)$$

K_1 étant la pseudo-constante de vitesse de la réaction.

L'ordre par rapport à l'ion OH^- n'a pas été déterminé car l'activité de cet ion est difficile à évaluer dans le milieu hydroalcoolique où la concentration en potasse est élevée.

b) ACTION DES IONS OH^- SUR LES ESTERS NITRILES (I).

L'hydrolyse s'effectue à l'aide de potasse diluée prise en large excès. La cinétique est sensiblement du premier ordre par rapport à l'ester. Dans un milieu déterminé, l'expression

$$K_2 = \frac{2{,}303}{t}\log_{10}\frac{c}{c_1} \qquad (6)$$

reste sensiblement constante, lorsque le temps t varie.

Plusieurs hydrolyses, effectuées dans des milieux de pH différents, montrent que la réaction est du premier ordre par rapport à l'ion hydroxyle, K_2 pouvant se mettre sous la forme

$$K_2 = K_3.\ (OH^-) \qquad (7)$$

K_3 est alors la constante vraie relative à l'évolution de l'ester (I) et (OH^-) désigne la concentration en ion hydroxyle. K_3 est la somme des constantes de vitesse $K_4 + K_5$ qui se rapportent respectivement à la saponification de la fonction ester et à la coupure de la double liaison. La détermination du rapport des concentrations d'acide et de cétone $c_5/c_3 = K_4/K_5$, permet la détermination de K_4 et K_5.

c) CYANURATION DES ESTERS NITRILES (I).

Dans les conditions où nous avons suivi la cinétique, la décyanuration du dicyanopropanoate (II) s'effectue avec une vitesse négligeable. Pour une opération où la concentration des ions CN^- et OH^- reste constante, la loi cinétique s'écrit :

$$-\frac{d\,c_1}{d\,t} = K_6 c_1 \text{ d'où } K_6 = \frac{2{,}303}{t}\log_{10}\frac{c}{c_1} \qquad (8)$$

En modifiant les concentrations du cyanure et de la potasse, nous avons vérifié la relation :

$$K_6 = K_7.(CN^-) + K_3.(OH^-) \qquad (9)$$

Nous avons donc pu calculer la constante K_7, relative à l'addition nucléophile des ions CN^-, et contrôler les résultats de l'hydrolyse en déterminant K_3.

II. — PARTIE EXPERIMENTALE

1) CONTROLE DE L'APPAREILLAGE UTILISÉ

Les mesures ont été faites à l'aide d'un spectrophotomètre double faisceau « Graphi-spectral » Jouan. Les flux lumineux des deux faisceaux sont optiquement égalisés, avant amplification, par une persienne absorbante placée sur le canal référence. Le positionnement de cette persienne s'effectue par l'intermédiaire d'une came solidaire de la graduation des densités optiques.

Les spectres ont été enregistrés automatiquement, mais la détermination des densités optiques a été faite sans utiliser le dispositif de servo-commande dont l'inertie mécanique est la cause d'erreurs supplémentaires, principalement dues à la difficulté de réglage de l'ouverture de la fente du spectrophotomètre. Lorsque ce réglage et la détermination des densités optiques sont effectués manuellement, les résultats obtenus restent très reproductibles.

Nous avons contrôlé les valeurs indiquées par l'appareil pour les longueurs d'onde et les densités optiques. Les longueurs d'onde ont été vérifiées par l'emploi d'un verre absorbant au néodyme et en déterminant les positions des maxima d'absorption données dans la littérature pour un certain nombre de composés. L'écart maximum observé ne dépasse pas généralement 1 mμ.

Contrôle des densités optiques.

Nous avons effectué plusieurs séries de mesures avec des concentrations variables dans le but de déterminer les coefficients d'extinction moléculaire sur des substances dont l'absorption suit la loi de Beer-Lambert (chromate de potassium, en solution dans la potasse, ou $KMnO_4$ stabilisé par le periodate de potassium en milieu sulfurique). Les valeurs obtenues ne sont pas constantes et dépendent systématiquement de la concentration et par suite de la densité optique lue. Les écarts observés, parfois de l'ordre de 4 %, sont trop élevés pour permettre un dosage précis. Ces erreurs sont introduites par la came de densité optique.

L'appareil présente une fidélité très correcte (reproductibilité de 0,002 en densité optique). Nous avons construit une courbe de correspondance entre la densité optique lue et la densité optique vraie, pour diverses longueurs d'onde, en utilisant des solutions potassiques de chromate de potassium, recommandées pour les contrôles d'absorption ou de transmission (29). Partant d'une solution de titre connu, nous avons préparé par dilution des solutions de concentrations variables dont nous avons mesuré la densité optique. Les valeurs exactes ont été calculées à partir des données de la littérature. Les courbes d'étalonnage, cons-

truites pour plusieurs longueurs d'onde, permettent d'interpoler et indiquent la correction à faire sur la valeur donnée par l'appareil pour obtenir la valeur correcte de la densité. Ces corrections se sont révélées satisfaisantes, quel que soit le composé étudié.

Les coefficients d'extinction moléculaire, déterminés dans ces conditions, restent constants à 2 % près dans les cas les plus défavorables.

Dans la suite de l'exposé nous ne donnerons que des valeurs corrigées de la densité optique.

2) CHOIX DES CONDITIONS DU DOSAGE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE

L'étude spectrophotométrique et l'étude cinétique ont été conduites dans les mêmes conditions de milieu.

Chaque composé pur est dissous, dans la potasse hydroalcoolique par exemple, et son spectre est enregistré. Cette méthode ne peut être utilisée, comme nous le verrons, pour les produits qui évoluent de façon sensible dans un tel milieu pendant l'enregistrement.

a) Lorsqu'on dose une solution contenant 2 solutés (cas de l'action des ions OH^- sur les acides nitriles éthyléniques), il suffit d'opérer à une seule longueur d'onde. La discussion théorique (55) montre que la précision la meilleure est obtenue pour la valeur de λ_1 correspondant au rapport maximum ou minimum des coefficients d'extinction moléculaire des deux composés présents. Nous avons toujours cherché à nous placer dans cette conjoncture optimale. L'appareil présente une légère inertie mécanique ; c'est pourquoi nous avons évité les régions spectrales où la densité optique varie beaucoup en fonction de λ. De même les courtes longueurs d'onde (inférieures à 240 mμ) n'ont pas été utilisées en raison des qualités optiques de l'appareil et surtout de la grande ouverture de fente nécessaire pour le dosage de composés dissous dans la potasse concentrée. De ce fait, les mesures effectuées pour ces longueurs d'onde sont entachées d'erreurs supplémentaires qui peuvent être importantes.

b) Lorsqu'on dose un mélange de plusieurs constituants, il est recommandé d'utiliser des longueurs d'onde telles que le rapport du coefficient d'extinction moléculaire de l'un des composants à celui du mélange soit maximum ou minimum (55). Ces longueurs d'onde sont évidemment liées à la composition de la solution examinée qui varie au cours de la cinétique. Ainsi les conditions optimales du dosage ne peuvent être respectées pendant toute la durée de la réaction, ce qui exige des précautions supplémentaires en cours d'opération.

Lors de la cyanuration et de l'hydrolyse des esters nitriles (I) nous avons cherché à nous rapprocher au mieux de ces conditions optimales.

α — *Cyanuration des esters nitriles (I) :* Les esters (I) et (II) étant nettement prédominants dans la solution, nous avons choisi deux des trois longueurs d'onde utilisées au voisinage des maxima d'absorption de ces composés. La troisième, de valeur intermédiaire, se situe dans une région où la densité optique ne varie pas trop rapidement avec λ. De cette façon nous nous sommes rapprochés des conditions recommandées.

β — *Hydrolyse des esters nitriles (I) :* Le dosage spectrophotométrique des 3 constituants a été effectué aux 2 longueurs d'onde extrêmes utilisées lors de la cyanuration. Les conditions du dosage sont assez satisfaisantes, le spectre de la cétone présentant beaucoup d'analogie avec celui du dicyanopropanoate (II) en milieu basique.

3) VÉRIFICATION DES LOIS PHOTOMÉTRIQUES. DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS D'ABSORPTION MOLÉCULAIRE

Nous avons simultanément vérifié la loi de Beer-Lambert et déterminé les coefficients d'extinction des divers composés à doser, dans le milieu et à la température de l'étude cinétique.

Dans une fiole à cinétique que nous décrirons ultérieurement, on introduit 50 cm^3 d'une solution hydroalcoolique A et x cm^3 d'alcool à 40 % (x étant inférieur à 1,5 cm^3). La fiole est placée dans un thermostat. Lorsque l'équilibre thermique est atteint, on introduit (1,5-x) cm^3 d'une solution B du composé étudié, dans l'alcool à 40 %. Après agitation on effectue une prise d'essai que l'on dose spectrophotométriquement avec la longueur d'onde considérée. Les opérations sont effectuées le plus rapidement possible et la concentration c_0 de B est choisie de manière que la densité optique de l'échantillon prélevé soit comprise autant que possible entre 0,2 et 0,8 (domaine où l'appareil présente la meilleure précision) ; c_0 est compris entre 10^{-2} et 10^{-5}.

Les mesures sont toujours effectuées à partir de la même solution B, pour 4 à 8 valeurs de x différentes et recommencées 3 ou 4 fois sur de nouvelles solutions.

En utilisant, lors du dosage, des cuves de 1 cm de trajet optique et D désignant la densité optique, le coefficient d'extinction moléculaire est donné par la relation :

$$\varepsilon = \frac{51{,}5.\ D}{(1{,}5 - x)c_0}$$

Pour tous les composés étudiés et à la précision des mesures, nous avons constaté que la loi de Beer-Lambert était applicable. A moins de 2 % près, ε reste constant lorsque x varie (voir p. 82).

La composition de la solution A est la suivante :

a) En vue de l'étude cinétique de l'action des ions OH^- sur les acides éthyléniques (III) nous avons utilisé, pour ces acides et les cétones correspondantes, une solution A de potasse 2,18 M dans un mélange hydroalcoolique titrant 40 % d'éthanol.

b) Lors des déterminations précédant l'étude de l'hydrolyse et de la cyanuration des esters éthyléniques (I), nous avons fait choix :

— pour les acides (III) et les esters dinitriles (II), d'une solution A, mélange, volume à volume, de solutions de potasse M/500 et de cyanure M/25 ou M/50 dans l'alcool à 40 %.

— pour les esters (I) et les cétones, d'une solution A de potasse M/1000 dans l'éthanol à 40 %.

Il est d'ailleurs à noter que la présence de cyanure ne modifie pas de façon sensible les résultats obtenus. Seuls, les esters (I) qui réagissent assez rapidement avec l'ion cyanure, font exception. Pour ces derniers, il est donc préférable d'utiliser une solution A contenant uniquement de la potasse.

Remarques :

a) Lorsque le composé est peu soluble, il est dissous dans l'éthanol absolu et le titre alcoolique de A est modifié pour que l'échantillon à doser soit finalement en solution dans l'alcool à 40 %.

b) Lorsque le composé évolue de façon sensible au cours des mesures, la composition de A se trouve modifiée. C'est le cas de quelques acides (III) en présence de potasse concentrée et de certains esters (I) dans la potasse diluée. Dans ces cas on utilise une solution diluée de potasse M/20 pour les premiers, de l'alcool à 40 % pour les seconds qui se transforment beaucoup plus rapidement en milieu basique.

L'enregistrement des spectres est ensuite réalisé dans des conditions identiques.

Nous avons vérifié la loi d'additivité des densités optiques relatives aux mélanges de solutions d'ester (I), d'acide (III), d'ester dinitrile (II) et de cétone possédant les mêmes groupements R et R'.

En général nous avons déterminé la densité optique d'une dizaine de mélanges ; mais nous avons effectué un travail systé-

matique sur les composés pour lesquels $R = R' = C_6H_5$. Les résultats de cette étude montrent que l'additivité des densités optiques est vérifiée à environ 2 % près.

Le tableau ci-dessous donne un exemple des résultats obtenus pour un certain nombre de mélanges de benzophénone et d'acide nitrile éthylénique (III) correspondant ($R = R' = C_6H_5$). Les mesures sont faites à la température ambiante et pour une longueur d'onde $\lambda = 256$ mμ.

Les mélanges sont préparés de la façon suivante : à 10 cm³ d'une solution de soude normale, on ajoute x cm³ d'une solution de benzophénone et $y = (10 - x)$ cm³ d'une solution d'acide (III).

Nous désignons par :

c_c et c_A les concentrations effectives en cétone et acide du milieu

c'_c et c'_A les concentrations déterminées par spectrophotométrie

D_c et D_A les densités calculées relatives à chacun des constituants cétone et acide.

Concentration de la solution d'acide $9{,}509.10^{-5}$

Concentration de la solution de benzophénone $9{,}236.10^{-5}$

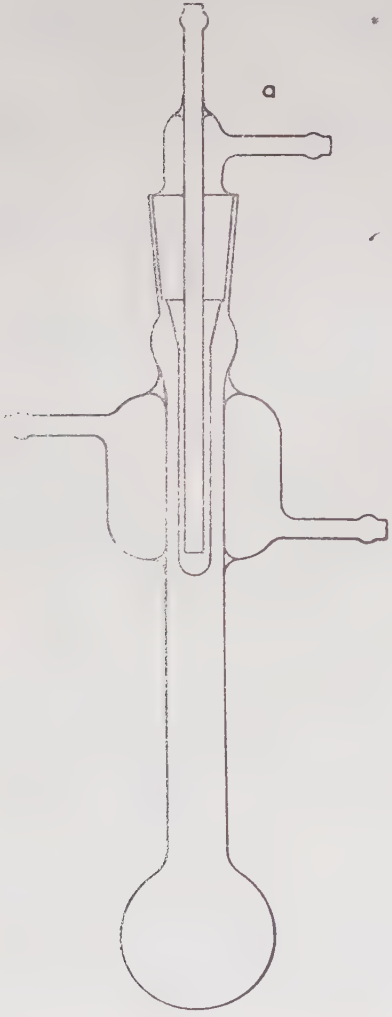
Coefficients d'extinction moléculaire $\varepsilon_A = 7\,400$ $\varepsilon_c = 18\,420$

x cm³	y cm³	$10^2.D$ mesuré	$10^5.C_A$	$10^5.C_c$	$10^5(C_A + C_c)$	$10^5.C'_A$	$10^5.C'_c$	$10^2.D_c$	$10^2.D_A$	$10^2.D$ calculé
10	0	34,7	0	4,754	4,754	—	4,803	—	35,5	35,5
9	1	39,6	0,466	4,279	4,745	0,421	4,324	8.69	32,0	40,6
8	2	45,5	0,933	3,803	4,736	0,949	3,787	17,2	28,1	45.3
7	3	49,7	1,399	3,328	4,727	1,344	3,344	25,8	24,6	50.4
6	4	55,2	1,865	2,853	4,718	1,841	2,877	34,4	21,1	55,5
5	5	60,3	2,331	2,377	4,708	2,312	2,397	43,0	17,6	60,6
4	6	65,6	2,798	1,902	4,700	2,793	1,907	51,5	14,1	65,6
3	7	70,5	3,264	1,426	4,690	3,248	1,442	60,1	10,5	70,6
2	8	75,5	3,730	0,951	4,681	3,708	0,973	68,8	7,0	75,8
1	9	80,7	4,197	0,475	4,672	4,189	0,483	77,3	3,5	80,8
0	10	85,8	4,663	0	4,663	4,652	—	85,9	—	85,9

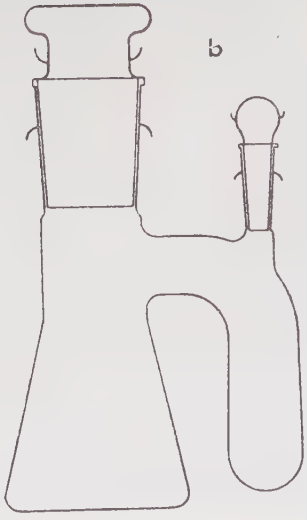
4) ETUDE DE LA CINÉTIQUE

a) CONDUITE DE LA CINÉTIQUE.

50 cm^3 de la solution hydroalcoolique A sont introduits dans une fiole à cinétique, avec circulation d'eau (schéma a), placée au thermostat. Lorsque l'équilibre thermique est atteint, on introduit dans la fiole à l'aide d'une pipette à écoulement rapide, 1,5 cm^3 de la solution de l'ester (I) ou de l'acide (III) de concentration c_0 et on agite. Le temps t = 0 est pris après addition du composé étudié (temps d'écoulement 5 secondes environ). L'étude cinétique est effectuée par prélèvements successifs que l'on dose spectrophotométriquement.



La fiole à ventricule latéral (schéma b), est utilisée pour les cinétiques plus rapides. La solution d'acide ou d'ester est introduite dans le ventricule latéral et la solution A dans la fiole ; celle-ci est placée au thermostat. Par agitation, le mélange des deux solutions se fait instantanément. Le temps t = 0 est ainsi déterminé avec une meilleure précision.



Les solutions A contiennent les réactifs minéraux (potasse et cyanure). Leur concentration sera précisée dans chaque cas particulier.

Des expériences préliminaires ont toujours été effectuées dans le but de fixer les temps des prélèvements.

Lors de l'étude de la transformation des acides en milieu alcalin, les spectres de fin de réaction ont été enregistrés automatiquement. Le spectre de la cétone correspondante est retrouvé avec un accord satisfaisant.

Au cours de l'hydrolyse et de la cyanuration des esters (I), nous avons pris soin de déterminer le pH du milieu réactionnel à des instants différents de la cinétique. Il reste pratiquement constant à 0,02 unité pH près.

b) CONDITIONS DE MILIEU ET DE TEMPÉRATURE

Elles ont été choisies afin de permettre dans chaque cas un examen rationnel de la cinétique.

L'évolution des acides (III) a été suivie à 40°, en solution dans la potasse 2,12 M (solution A 2,18 M). La transformation lente de ces composés en cétones justifie la concentration élevée.

L'hydrolyse des esters (I), réalisée à 30°, est beaucoup plus rapide. La solution A utilisée est alors une solution de potasse 0,002 ou 0,001 M. Dans ces conditions, l'acide (III) n'évolue pas de façon sensible.

Des solutions A contenant à la fois de la potasse (0,001 M) et du cyanure (0,01 M ; 0,005 M ; 0,0025 M ou 0,002 M) ont été utilisées lors de l'étude de la cyanuration du composé (I). La cinétique est conduite à 30°. Nous avons vérifié que les composés formés ne se transforment pas dans le milieu réactionnel. L'addition de potasse permet de stabiliser le pH en cours de réaction.

c) SOLUTIONS UTILISÉES.

Généralement les solutions d'acide ou d'ester ont des concentrations c_0 de l'ordre de $2{,}5.10^{-3}$ mole par litre. Les composés, pesés au 1/50 de mg, sont dissous dans 20 cm^3 d'alcool absolu, purifié par distillation. Cette solution est transférée dans une fiole étalon de 50 cm^3, laquelle, après refroidissement, est complétée jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

Les solutions de potasse sont aussi exemptes que possible de carbonate. La solution 2,18 M est préparée à partir de solutions plus concentrées, dosées volumétriquement après dilution à l'aide d'acide sulfurique normal. Les solutions de normalité 0,002 ou 0,001 M sont obtenues par dilution de solutions environ décinormales, titrées par H_2SO_4 N/10.

Les solutions de cyanure de potassium M/50, M/100, M/250 sont préparées par dilution de solutions environ M/5 dosées au moyen de nitrate d'argent par la méthode de Liebig. Dans tous les cas le solvant utilisé est l'éthanol à 40 %.

Les solutions A utilisées lors de la cyanuration des composés (I) sont alors obtenues en mélangeant, volume à volume, la solution de potasse 0,002 M et les diverses solutions de cyanure préparées.

d) PRÉCISION DES MESURES.

Les causes d'erreurs sont multiples. La méthode spectrophotométrique de dosage et le mode opératoire utilisé pour la cinétique introduisent les principales incertitudes.

Lors des dosages et en dehors de toute considération de bon fonctionnement du spectrophotomètre, le nettoyage des cuves doit être effectué avec un soin rigoureux. Une propreté douteuse peut entraîner, pour la densité optique, des écarts absolus de 0,01. C'est pourquoi les cuves doivent être lavées fréquemment à l'acide nitrique fumant et, entre chaque dosage, passées successivement à l'eau, à l'alcool et à l'éther, puis séchées à la soufflerie.

En prenant toutes les précautions requises et à l'exception des solutions contenant plusieurs composés et pour lesquelles la concentration du composé étudié est faible, la précision du dosage est en général de l'ordre de 1 à 2 %, ainsi qu'en témoignent les différents essais effectués pour vérifier la loi d'additivité des densités optiques. Lors de l'étude de la transformation des acides (III) en cétone, le calcul de l'incertitude montre que la pseudo-constante de vitesse K_1 est déterminée à moins de 5 % près. La dispersion expérimentale des résultats est en accord avec ce calcul.

Les constantes expérimentales K_6 relatives à la cyanuration des esters (I) s'écartent rarement de plus de 5 % de la valeur moyenne. Les résultats obtenus lors de l'hydrolyse des esters (I) sont nettement moins bons (écarts 7-8 % de la valeur moyenne). Il faut remarquer dans ce dernier cas que trois composés : l'ester de départ, l'acide (III) et la cétone peuvent être présents, avec des concentrations du même ordre de grandeur.

Par contre, lors de la cyanuration, l'acide nitrile éthylénique et la cétone se forment en quantités beaucoup plus faibles et la solution contient principalement l'ester nitrile (I) et le dicyanopropanoate (II). Dans ces conditions, la concentration de l'ester (I) et par suite la constante K_6 sont déterminées avec une meilleure précision. En effet, le nombre de constituants dosables dans le mélange réactionnel se trouve pratiquement réduit à deux, au lieu de trois lors de l'hydrolyse.

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX

A — *ACTION DES IONS OH^- SUR LES ACIDES NITRILES ÉTHYLÉNIQUES (III) :*

$$(R)(R')C = C(CN).CO_2H \quad (III)$$

Les acides, pour lesquels la nature des radicaux R et R' est explicitée ci-dessous, ont été étudiés soit :

$R = \text{para } X.C_6H_4$, $R' = CH_3$ avec $X = NO_2, Cl, H, OCH_3, CH_3$

$R = R' = \text{para } X.C_6H_4$ avec $X = NO_2, H, OCH_3$

$R = C_6H_5$, $R' = H$; $R = C_6H_5$, $R' = C_6H_5.CH_2$; $R = R' = C_6H_5.CH_2$

Nous décrirons en détail, sur un exemple, les différentes mesures nécessaires à la détermination de la pseudo-constante de vitesse K_1, relative à l'action des ions OH^- sur les composés (III), p. 69. Pour les autres composés étudiés, nous nous bornerons à signaler les particularités et nous donnerons immédiatement les résultats essentiels.

1) EXEMPLE : CINÉTIQUE DE L'ÉVOLUTION DE L'ACIDE CYANO-2 PARACHLOROPHÉNYL-3 BUTÈNE-2 OÏQUE :

$$(pCl.C_6H_4)(CH_3)C = C(CN).CO_2H$$

Spectres d'absorption.

La figure 5 représente les spectres de la parachloroacétophénone (courbe 1) et de l'acide (courbe 2) enregistrés automatiquement. La cétone est en solution dans la potasse hydroalcoolique 2,12 M à la concentration de $4{,}080.10^{-5}$. L'acide de concentration $4{,}997.10^{-5}$ est dissous dans la potasse hydroalcoolique M/20. L'évolution assez rapide de ce dernier exclut l'utilisation de la potasse concentrée comme solvant.

Choix de la longueur d'onde de dosage.

Nous avons suivi l'évolution de l'acide en effectuant les dosages pour la longueur d'onde $\lambda_1 = 253$ mμ. Cette longueur d'onde correspond à la fois au maximum d'absorption de la cétone et à une région de faible pente pour la courbe $D = f(\lambda)$ relative à l'acide. Le rapport des coefficients d'extinction moléculaire des 2 composés n'est pas maximum mais reste suffisamment grand pour effectuer des déterminations correctes. Il faut remarquer que le choix d'une longueur d'onde vers 280-290 mμ nous oblige-

rait, compte tenu de la solubilité de l'acide, à mesurer des densités optiques inférieures à 0,20 pour lesquelles la précision serait nettement inférieure.

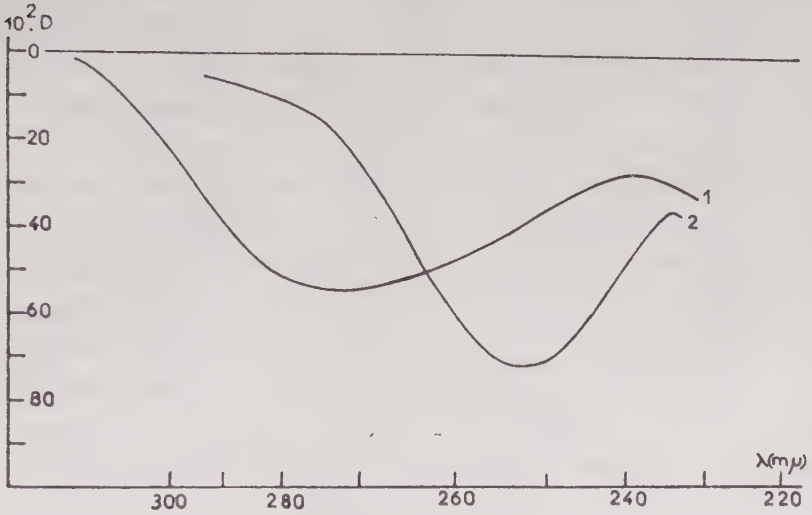


FIG. 5 Spectres U.V. de la parachloroacétophénone (1) et de l'acide cyano-2 parachlorophényl-3 butène-2 oïque (2).

Détermination des coefficients d'extinction moléculaire.

La solution A utilisée est la potasse hydroalcoolique 2,18 M. Les résultats figurent aux tableaux XX et XXI.

Cétone : Nous avons pris pour valeur du coefficient d'extinction moléculaire de la cétone à 253 mμ, $\varepsilon_c = 16600$, valeur moyenne des résultats des quatre séries de mesures (tableau XX).

Acide : Les mesures sont rendues plus délicates par la faible solubilité de l'acide et par son évolution assez rapide dans le milieu. Trois séries de mesures ont été effectuées (tableau XX).

Coefficient moyen d'extinction moléculaire à 253 mμ. $\varepsilon_A = 8570$.

Résultats relatifs à la cinétique.

Nous donnons le détail (p. 83) des mesures se rapportant à une opération et utilisons les notations explicitées dans les parties théorique et expérimentale.

TABLEAU XX

$c_0 = 1{,}920.10^{-3}$

(1,5—x)cm³	$10^2.D$	$10^2.\varepsilon_C$
1,3	81,75	168
1,1	67,9	164
1,0	63,0	166
0,9	56,45	169
0,6	38,0	168
0,5	31,8	167

Moyenne 167.10^2

$c_0 = 1{,}5475.10^{-3}$

(1,5—x)cm³	$10^2.D$	$10^2.\varepsilon_C$
1,5	73,0	162
1,2	59,45	165
1,1	54,25	164
0,9	45,25	167
0,8	40,0	166
0,7	35,35	168

Moyenne 165.10^2

$c_0 = 1{,}755.10^{-3}$

(1,5—x)cm³	$10^2.D$	$10^2.\varepsilon_C$
1,5	85,4	167
1,3	72,85	165
1,2	67,2	164
1,1	62,35	166
0,9	50,85	166
0,7	39,65	166

Moyenne 166.10^2

$c_0 = 1{,}650.10^{-3}$

(1,5—x)cm³	$10^2.D$	$10^2.\varepsilon_C$
1,5	80,0	166
1,3	68,6	165
1,2	63,65	166
1,1	58,65	166
0,9	49,5	167
0,8	43,65	170
0,7	37,75	168
0,5	26,95	168

Moyenne 167.10^2

TABLEAU XXI

$c_0 = 1{,}598.10^{-3}$

(1,5—x)cm³	$10^2.D$	ε_A
1,5	38,95	8370
1,45	37,75	8390
1,4	36,25	8340
1,3	34,15	8470
1,2	31,5	8400
1,1	28,65	8390
1	26,45	8530
0,95	25,25	8560

Moyenne 8430

$c_0 = 1{,}472.10^{-3}$

(1,5—x)cm³	$10^2.D$	ε_A
1,5	36,4	8490
1,45	35,6	8600
1,4	33,7	8420
1,35	32,85	8520
1,30	32,0	8620
1,25	30,8	8620
1,20	29,65	8640
1,15	27,80	8450

Moyenne 8545

$c_0 = 1{,}625.10^{-3}$

(1,5—x)cm³	$10^2.D$	ε_A
1,5	31,0	8660
1,4	39,0	8830
1,3	35,5	8660
1,2	32,9	8680
1,1	30,65	8840
1	28,0	8870
0,9	24,55	8640

Moyenne 8740

— concentration de la solution d'acide dans l'éthanol à 40 % $c_0 = 1{,}607.10^{-3}$

— concentration au temps t = 0 de la cinétique, $c = 4{,}681.10^{-5}$

temps (mn)	$10^2.D$	$10^5.c_2$	$10^2.\log_{10}\frac{c}{c_2}$	$10^3.K_1$ (min^{-1})
11	50,95	3,35	14,53	30,4
15	53,9	2,985	19,53	30,0
19	56,6	2,655	24,64	29,9
23	58,9	2,37	29,57	29,6
27	60,95	2,115	34,46	29,4
31	62,9	1,88	39,61	29,4
35	64,8	1,645	45,41	29,9
38	66,7	1,415	52,00	30,7
43	67,3	1,34	54,37	29,1
51	69,8	1,03	65,78	29,7
55	70,5	0,94	69,63	29,1
59	71,1	0,865	73,24	28,6
			Moyenne	29,65

Les résultats relatifs aux différentes études cinétiques sont les suivants :

$10^5.c$	4,681	4,681	4,689	4,689	4,734	4,734
$10^3.K_1$ (min^{-1})	29,65	29,6	28,2	29,05	28,65	28,5

c désigne la concentration initiale en acide (III).

Nous avons pris pour valeur de la constante relative à l'acide chloré $K_1 = 28{,}9.10^{-3}$ (valeur moyenne des constantes données dans le tableau précédent).

Il convient de remarquer que le spectre de fin de réaction est absolument superposable à celui de la cétone.

2) RÉSULTATS ESSENTIELS RELATIFS AUX DIFFÉRENTS ACIDES (III)

a) $R = C_6H_5$, $R' = H$

L'acide se transforme très rapidement et son spectre, enregistré immédiatement après la préparation de la solution dans la potasse 2,12 M, est semblable à celui de l'aldéhyde benzoïque

dans le même milieu. En raison de la grande vitesse de la réaction et de l'évolution du benzaldéhyde dans la potasse concentrée, la constante K_1 n'a pas été déterminée.

b) $R = C_6H_5$, $R' = CH_3$

L'acide évoluant assez lentement, les spectres sont pratiquement identiques que l'acide soit étudié en solution dans la potasse concentrée ou diluée (M/20). La longueur d'onde, à laquelle est suivie la cinétique ($\lambda_1 = 273$ mμ), correspond sensiblement à un maximum pour le rapport $\varepsilon_A / \varepsilon_C$

Coefficients d'extinction moléculaire Acide $\varepsilon_A = 9700$
Cétone $\varepsilon_C = 1100$

Résultats relatifs aux différentes cinétiques :

10^5.c	8,781	8,781	8,808	8,808
$10^3.K_1(mn^{-1})$	12,9	13,05	13,3	13,65

Moyenne $K_1 = 13{,}2.10^{-3}$

c) $R = pNO_2.C_6H_4$, $R' = CH_3$

L'acide se transforme rapidement en cétone et son spectre doit être enregistré dans la potasse diluée.

$\lambda_1 = 264$ mμ. A cette longueur d'onde correspond une valeur du coefficient d'absorption très proche du maximum d'absorption de la cétone. Les raisons du choix, invoquées pour l'homologue chloré, restent donc valables.

$\varepsilon_A = 8\,460$ $\varepsilon_C = 13\,200$

Résultats relatifs aux différentes cinétiques :

10^5.c	6,026	5,838	4,501	4,700
$10^3.K_1(mn^{-1})$	140	139	146	153

Moyenne $K_1 = 144{,}5.10^{-3}$

La dispersion des mesures (6 % par rapport à la valeur moyenne) est très acceptable pour cette cinétique. En effet, après 20 minutes de réaction, 94 % de l'acide sont déjà transformés.

d) $R = p\,CH_3.C_6H_4$, $R' = CH_3$

$\lambda_1 = 279$ mμ (maximum du rapport $\varepsilon_A / \varepsilon_C$)

$\varepsilon_A = 10800$ $\varepsilon_C = 2370$

Résultats relatifs aux différentes cinétiques :

10^5.c	7,787	7,878	7,570	7,332	7,332
10^3.K_1(mn^{-1})	10,8	11,3	10,0	10,1	11,4

Moyenne $K_1 = 10{,}7.10^{-3}$

e) $R = p\ CH_3O.C_6H_4$, $R' = CH_3$

$\lambda_1 = 310$ mμ ($\varepsilon_A / \varepsilon_C$ maximum)

$\varepsilon_A = 9200 \quad \varepsilon_C = 790$

Résultats des différentes cinétiques :

10^5.c	7,127	7,127	7,079	7,079
10^3.K_1(mn^{-1})	12,3	12,0	12,3	12,1

Moyenne $K_1 = 12{,}2.10^{-3}$

f) $R = R' = C_6H_5$

$\lambda_1 = 256$ mμ. La longueur d'onde choisie correspond au maximum du coefficient d'extinction de la benzophénone et à un rapport $\varepsilon_A / \varepsilon_C$ minimum.

$\varepsilon_A = 7400 \quad \varepsilon_C = 18400$

Résultats relatifs aux différentes cinétiques :

10^5.c	5,665	5,665	5,865	5,865	5,837	6,219
10^3.K_1(mn^{-1})	1,35	1,32	1,36	1,35	1,37	1,34

Moyenne $K_1 = 1{,}35.10^{-3}$

g) $R = R' = pNO_2.C_6H_4$ (26)

$\lambda_1 = 296$ mμ. Cette longueur d'onde correspond au maximum du coefficient d'extinction de l'acide et du rapport $\varepsilon_A / \varepsilon_C$.

$\varepsilon_A = 23\,000 \quad \varepsilon_C = 16\,000$

La solubilité de la dinitrobenzophénone dans l'alcool à 40 % est faible (10 mg au litre environ) et la détermination du coefficient d'extinction moléculaire s'effectue d'une manière particulière.

20 cm^3 de potasse hydroalcoolique 5,10 M puis x cm^3 d'alcool à 40 % et (28 — x) cm^3 de dinitrobenzophénone, en solution dans l'alcool a 40 %, sont introduits dans une fiole à cinétique.

La concentration finale de la potasse dans le milieu est 2,12 M.

Avant d'effectuer la détermination de la densité optique, on laisse 20 minutes au thermostat. Il a été vérifié au préalable que la cétone nitrée n'évolue pas dans la potasse. Cette façon d'opérer permet la mesure de densités optiques ayant des valeurs acceptables malgré la dilution de la solution initiale de cétone.

Résultats relatifs aux différentes cinétiques :

$10^5.c$	2,655	2,655	2,389	2,389
$10^3.K_1(mn^{-1})$	95,0	96,2	94,6	95,8

Moyenne $K_1 = 95{,}4.10^{-3}$

h) $R = R' = pCH_3O.C_6H_4$ (26)

$\lambda_1 = 296$ mμ (maximum d'absorption de la cétone)

$\varepsilon_A / \varepsilon_C$ minimum

$\varepsilon_A = 14\,600 \quad \varepsilon_C = 24\,600$

La diméthoxybenzophénone est peu soluble dans l'alcool à 40 % (45 mg par litre environ). Son coefficient d'extinction moléculaire est déterminé suivant une méthode analogue à celle indiquée pour la dinitrobenzophénone. Le mélange introduit dans la fiole à cinétique est constitué par 50 cm³ de potasse hydroalcoolique 2,55 M, x cm³ d'alcool à 40 % et (10 — x) cm³ de cétone en solution dans l'alcool à 40 %.

Résultats relatifs aux différentes cinétiques :

$10^5.c$	3,808	3,808	3,770	3,770
$10^3.K_1(mn^{-1})$	0,551	0,552	0,532	0,534

Moyenne $K_1 = 0{,}542.10^{-3}$

i) $R = C_6H_5$, $R' = C_6H_5.CH_2$

La désoxybenzoïne se transforme dans la potasse 2,12 M. Les spectres enregistrés pour différents temps de réaction sont représentés par les courbes 1 à 5 (figure 6). La concentration initiale de toutes les solutions a été prise égale à $5{,}854.10^{-5}$.

La courbe 1 est le spectre de la solution potassique de désoxybenzoïne, enregistré aussitôt après sa préparation.

Les courbes 2, 3 et 4 représentent les spectres de cette même solution après 30 mn, 2 h 20 mn et 3 h 30 mn de réaction.

Le spectre 5 est celui d'une solution de désoxybenzoïne dans l'alcool à 40 %.

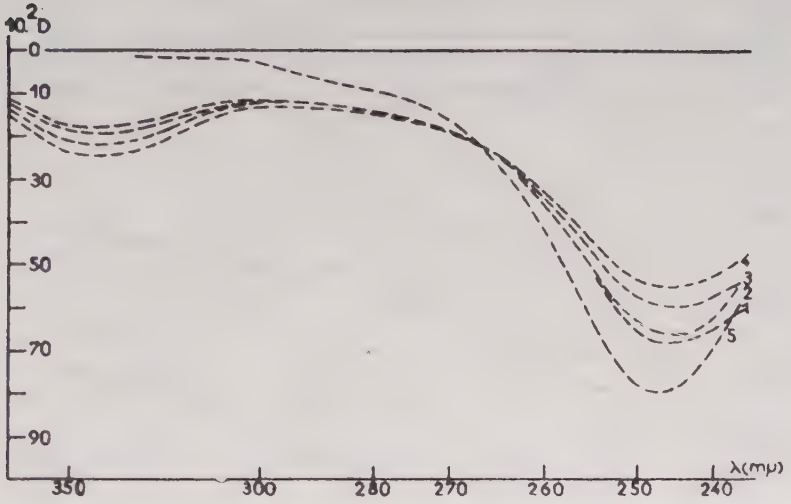


FIG. 6 Spectres U.V. de la désoxybenzoïne en solution dans la potasse hydroalcoolique 2,12 M. Evolution en fonction du temps.

Le faisceau de courbes présente un point isobestique à 269 mμ. Dans ces conditions, la transformation de la cétone ne constitue pas un obstacle majeur à l'étude cinétique, sous réserve d'effectuer cette étude à 269 mμ.

Dans la potasse concentrée, l'acide évolue tout d'abord très rapidement. Les spectres de l'acide, figure 7, en solution dans la potasse 2,12 M (courbe 6), et dans la potasse M/20 (courbe 7, concentration des solutions $5{,}824.10^{-5}$) ne présentent donc pas le même aspect. Après une heure de réaction à 40°, cette évolution devient par contre très lente. Après 3 heures de réaction, le spectre de la solution est enregistré (courbe 9, concentration $5{,}854.10^{-5}$). La phase rapide de la cinétique ne se rapporte pas à la coupure de la double liaison avec formation de cétone, car le spectre du mélange d'acide et de désoxybenzoïne en solution devrait avoir un tout autre aspect que celui effectivement obtenu. La courbe 9, portée sur le graphique, représente le spectre de la cétone dans les mêmes conditions et à la même concentration.

Le comportement particulier de l'acide nitrile éthylénique se retrouve pour l'ester nitrile éthylénique correspondant, p. 102. Nous reviendrons sur ce problème lors de la discussion des résultats (5e partie) et nous montrerons à ce moment que les mesures spectrophotométriques ne permettent pas le calcul de la constante de vitesse relative à l'addition nucléophile de l'ion OH^- sur le carbone 3.

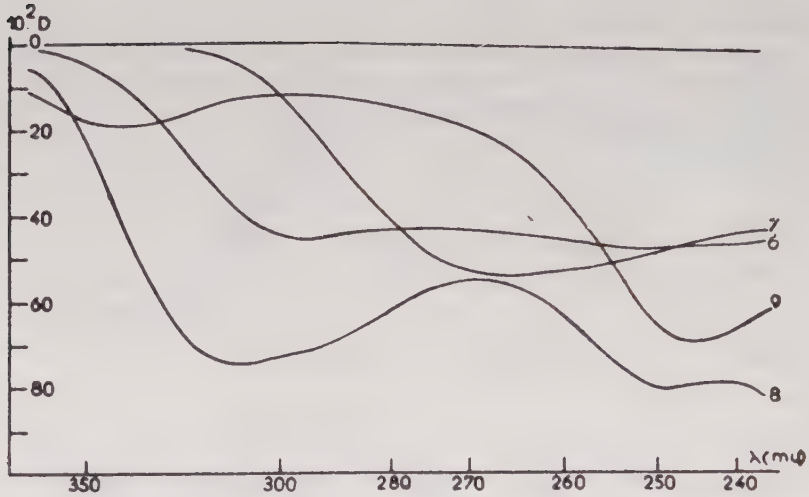


FIG. 7 Spectres de l'acide cyano-2 diphényl-3,4 butène-2 oïque en solution dans la potasse hydroalcoolique diluée (7) et concentrée (6 et 8). Spectre U.V. de la désoxybenzoïne en solution dans la potasse concentrée (9).

j) $R = R' = C_6H_5.CH_2$

— *Spectres de la dibenzylcétone et de l'acide correspondant (figure 8).*

La dibenzylcétone se transforme également dans la potasse concentrée (2,12 M).

Les différentes courbes de la figure 8 représentent :

1) Le spectre de la solution de dibenzylcétone dans l'alcool à 40 % (concentration $1{,}118.10^{-3}$).

2) Le spectre de la cétone dissoute dans la potasse 2,12 M, aussitôt après préparation (concentration $25{,}02.10^{-5}$).

3 à 5) Les spectres de la solution précédente maintenue 1 h, 1 h 30 mn et 2 h 30 mn à 40°.

6) Le spectre d'une solution de l'acide dans la potasse hydroalcoolique M/20 (concentration $5{,}037.10^{-5}$).

— *Essais cinétiques :*

Le spectre enregistré après 4 heures de réaction à 40° indique que l'acide ne se transforme pas directement en cétone et présente une absorption très intense aux longueurs d'onde inférieures à 320 mμ. Nous rencontrons pour ce composé des difficultés

analogues à celles précédemment signalées lors de l'étude de l'acide cyano-2 diphényl-3,4 butène-2 oïque. Par suite, il n'a pas été possible de calculer la constante de vitesse relative à l'addition nucléophile de l'ion OH^- sur le carbone 3.

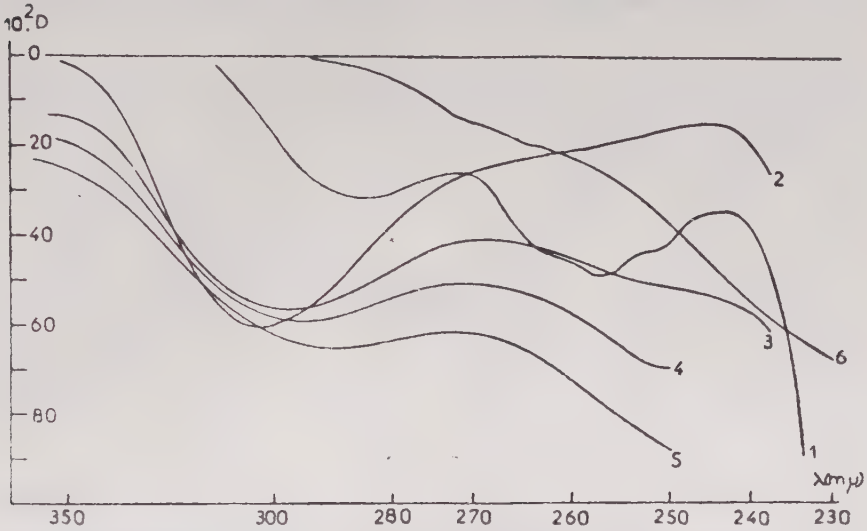


FIG. 8 Spectres U.V. de l'acide cyano-2 benzyl-3 phényl-4 butène-2 oïque en solution dans la potasse diluée (6), de la dibenzylcétone en solution dans l'alcool (1) et dans la potasse concentrée (2, 3, 4, 5). Evolution du spectre dans le temps.

3) TABLEAU RÉCAPITULATIF DES RÉSULTATS DE L'ÉTUDE CINÉTIQUE

TABLEAU XXII

R	R'	λ_1 (mμ)	ε_A	ε_C	$10^3.K_1$ (mn^{-1})
C_6H_5	H	—	—	—	très grand
C_6H_5	CH_3	273	9700	1100	13,2
$pNO_2.C_6H_4$	CH_3	264	8460	13200	144,5
$pCl.C_6H_4$	CH_3	253	8570	16600	28,9
$pCH_3.C_6H_4$	CH_3	279	10800	2370	10,7
$pCH_3O.C_6H_4$	CH_3	310	9200	790	12,2
C_6H_5	C_6H_5	256	7400	18400	1,35
$pNO_2.C_6H_4$	$pNO_2.C_6H_4$	296	23000	16000	95,4
$pCH_3O.C_6H_4$	$pCH_3O.C_6H_4$	296	14600	24600	0,542

4) ABSORPTION ULTRA-VIOLETTE DES ACIDES (III)

Le spectre des composés dissous dans la potasse hydroalcoolique N/20 a été enregistré (figures 9 et 10). Les solutions titrent 40 % d'éthanol en volume.

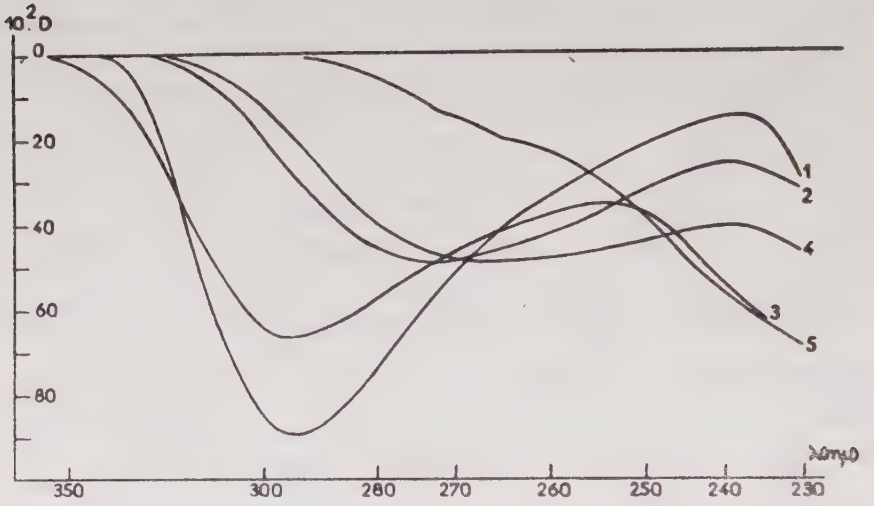


FIG. 9 Spectres U.V. de quelques acides cyano-2 propène-2 oïques substitués (Tableau XXIII).

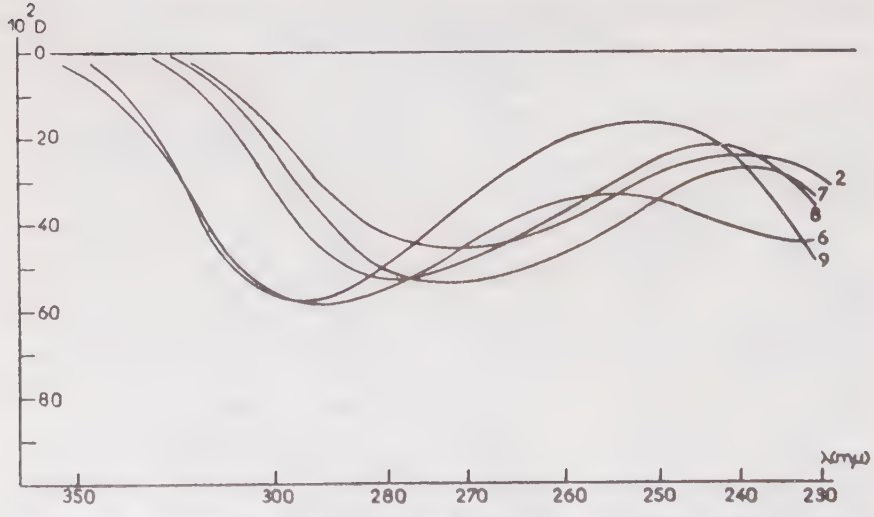


FIG. 10 Spectres U.V. de quelques acides cyano-2 phényl-3 propène-2 oïques substitués (Tableau XXIII).

Le tableau XXIII donne la valeur λ_M relative aux maxima d'absorption et le coefficient d'extinction moléculaire ε_M correspondant. La concentration de la solution d'acide dont le spectre a été enregistré figure également au tableau XXIII.

TABLEAU XXIII

R	R'	λ_M(mμ)	ε_M	spectres n° (fig. 9 et 10)	concentrations × 10^5
C_6H_5	H	295	17800	1	5,000
C_6H_5	CH_3	273	9700	2	5,037
$pNO_2.C_6H_4$	CH_3	291	12000	6	5,029
$pCl.C_6H_4$	CH_3	274	11100	7	4,997
$pCH_3.C_6H_4$	CH_3	280	10800	8	4,999
$pCH_3O.C_6H_4$	CH_3	295	11600	9	5,041
C_6H_5	C_6H_5	295	13600	3	4,917
$pNO_2.C_6H_4$	$pNO_2.C_6H_4$	296-7	24200	—	—
$pCH_3O.C_6H_4$	$pCH_3O.C_6H_4$	318	19150	—	—
C_6H_5	$C_6H_5.CH_2$	265-6	9900	4	4,917
$C_6H_5.CH_2$	$C_6H_5.CH_2$	<230	—	5	5,037

Ces données spectrophotométriques nous seront utiles lors de la discussion des résultats.

B. — *CYANURATION ET HYDROLYSE DES CYANO-2 PROPÈNE-2 OATES D'ÉTHYLE :*

$$(R)(R')C = C(CN).CO_2C_2H_5 \quad (I)$$

La nature des radicaux R et R' des esters étudiés est précisée ci-dessous :

R = para $X.C_6H_4$, R' = CH_3 avec X = NO_2, Cl, H, CH_3O

R = C_6H_5, R' = H, C_6H_5 et $C_6H_5.CH_2$; R = R' = $C_6H_5.CH_2$

La cyanuration et l'hydrolyse du composé (I) pour lequel R = C_6H_5 et R' = CH_3 seront décrites en détail à titre d'exemple. Seuls les résultats essentiels seront donnés pour les autres composés.

1) CINÉTIQUE DE L'ÉVOLUTION DU CYANO-2 PHÉNYL-3 BUTÈNE-2 OATE D'ÉTHYLE

Les mesures faites sont relatives au composé solide F = 46-47°.

a) *Spectres d'absorption :* Nous avons représenté sur la figure 11, les spectres de l'ester (I), de l'acide (III), du dinitrile ester (II) et de l'acétophénone. La correspondance est la suivante :

Courbe 1 : ester (I) en solution dans l'alcool à 40°, concentration $4{,}156.10^{-5}$

Courbe 2 : acide (III) en solution dans la potasse hydroalcoolique M/1000, concentration $5{,}027.10^{-5}$

Courbe 3 : acétophénone en solution dans la potasse hydroalcoolique M/1000, concentration $4{,}157.10^{-5}$

Courbe 4 : dicyanopropanoate (II) en solution dans l'alcool à 40 %, concentration $1{,}475.10^{-3}$

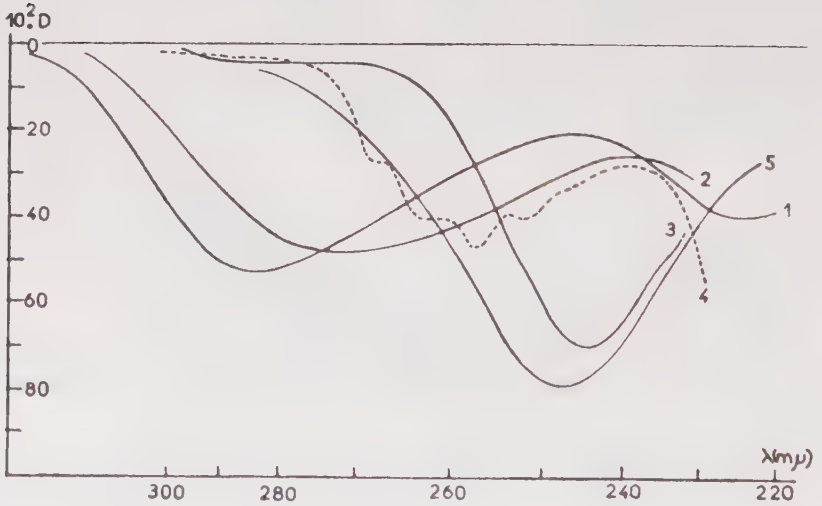


FIG.11 Cinétique de l'évolution du cyano-2 phényl-3 butène-2 oate d'éthyle. Spectres U.V. de l'ester (I) (1), de l'acide (III) (2), de l'acétophénone (3) et du dicyanopropanoate (II) en solution dans l'alcool à 40 % (4) et en milieu basique (5).

Courbe 5 : dicyanopropanoate (II) en solution dans l'alcool à 40 % contenant de la potasse M/1000 et du cyanure M/100, concentration $4{,}926.10^{-5}$.

Les courbes 4 et 5 sont très différentes. Le spectre 4 est celui d'un composé saturé possédant un noyau benzénique. La bande B propre aux cycles benzéniques avec sa structure vibrationnelle, est parfaitement identifiable. Elle n'est pas masquée par une bande de conjugaison.

Par contre, en milieu alcalin, le composé (II) s'ionise et conduit à un anion mésomère, dont le spectre 5 présente une bande K intense.

b) *Longueurs d'onde du dosage et coefficients d'extinction moléculaire.*

Lors de l'étude cinétique de la cyanuration, les dosages ont été effectués avec les longueurs d'onde 302, 272 et 246 mμ.

Pour $\lambda = 302$ mμ le rapport de ε_1, coefficient d'extinction moléculaire de l'ester (I), aux coefficients d'extinction des autres composés est relativement grand. Le choix d'une longueur d'onde supérieure entraînerait la détermination de densités optiques trop faibles avec augmentation de l'incertitude.

La longueur d'onde $\lambda'' = 246$ mμ correspond sensiblement au maximum d'absorption, à la fois de la cétone et du dicyanopropanoate. Enfin $\lambda' = 272$ mμ est la longueur d'onde intermédiaire dont nous avons déjà parlé, p. 74. Au cours de l'étude de l'hydrolyse, les dosages ont été réalisés avec $\lambda = 302$ mμ et $\lambda'' = 246$ mμ.

Nous nous bornerons à donner les coefficients d'extinction moléculaire des différents composés, sans insister sur le détail des mesures.

Coefficients d'extinction

$\lambda = 302$ mμ	$\varepsilon_1 = 6840$	$\varepsilon_2 = 2870$	$\varepsilon_3 = 207$	$\varepsilon_4 = 80$
$\lambda' = 272$ mμ	$\varepsilon'_1 = 8150$	$\varepsilon'_2 = 9340$	$\varepsilon'_3 = 1120$	$\varepsilon'_4 = 2900$
$\lambda'' = 246$ mμ	$\varepsilon''_1 = 4400$	$\varepsilon''_2 = 5620$	$\varepsilon''_3 = 11910$	$\varepsilon''_4 = 15900$

c) *Exemples d'études cinétiques.*

A titre d'exemples, nous reproduirons les données de deux expériences relatives : la première, à une réaction de cyanuration et la seconde, à une réaction d'hydrolyse. Les notations utilisées sont explicitées dans les parties théorique et expérimentale.

Hydrolyse : Solution hydroalcoolique A : 50 cm³ de KOH M/500

Concentration initiale en ester (I) $c = 5{,}703.10^{-5}$

Concentration en potasse (OH^-) = $1{,}942.10^{-3}$

Temps en minutes	7	20	40	60	90	120
$10^2.D$ ($\lambda = 302\,m\mu$)	30,8	25,1	17,9	13,6	10,5	8,9
$10^2.D''$($\lambda''=246\,m\mu$)	37,4	42,0	47,9	51,0	53,7	54,7
c_1	4,84	3,75	2,39	1,54	0,955	0,602
c/c_1	1,18	1,52	2,385	3,71	5,97	9,48
$\log_{10} c/c_1$	0,061	0,182	0,377	0,569	0,776	0,977
$10^2.K_2$ (mn^{-1})	2,0	2,1	2,2	2,2	2,0	1,9
Moyenne $K_2 = 2{,}05.10^{-2}$						

Cyanuration : Solution hydroalcoolique A :

25 cm^3 de KOH M/500 + 25 cm^3 de KCN M/200

Concentration initiale en ester (I) $c = 5{,}703.10^{-5}$

Concentration en cyanure (CN^-) = $2{,}425.10^{-5}$

Le pH de la solution reste pratiquement constant, aux erreurs expérimentales près, pendant la durée de la cinétique : pH moyen = 11,44.

Temps en minutes	5,5	11	16	22	30	42	55
$10^2.D$ ($\lambda = 302\,m\mu$)	31,2	25,6	20,8	16,6	12,7	8,9	6,3
$10^2.D'$ ($\lambda' = 272\,m\mu$)	39,0	35,5	32,2	29,5	26,4	23,7	20,9
$10^2.D''$ ($\lambda''=246\,m\mu$)	33,7	41,7	49,4	55,4	61,9	67,4	72,0
c_1	4,48	3,56	2,81	2,11	1,53	0,92	0,585
c/c_1	1,27	1,60	2,03	2,70	3,73	6,18	9,75
$\log_{10} c/c_1$	0,105	0,215	0,308	0,431	0,572	0,791	0,989
$10^2.K_6$ (mn^{-1})	4,4	4,5	4,4	4,5	4,4	4,3	4,1
Moyenne $K_6 = 4{,}4.10^{-2}$							

d) Résultats relatifs aux différentes cinétiques.

Il convient de rappeler au préalable la signification des différentes constantes de vitesse rencontrées dans la suite de l'exposé :

— K_2 est la pseudo-constante de vitesse se rapportant à l'hydrolyse des esters (I) et dépend du pH du milieu. Elle se calcule à l'aide de la relation (6), p. 70.

— K_6 est la pseudo-constante de vitesse relative à la cyanuration. Elle dépend à la fois de la concentration du cyanure (CN^-) et des ions hydroxyles (OH^-) présents. Elle peut être calculée au moyen de l'équation (8), p. 70.

— K_3 et K_7 désignent les constantes vraies se rapportant à l'hydrolyse et à la cyanuration des esters. (I). La relation (7), p. 70, permet la détermination de K_3. Il est alors possible de calculer K_7 en utilisant la relation (9), p. 71.

— K_4 et K_5 désignent respectivement les constantes vraies relatives à la saponification de la fonction ester et à la coupure de la double liaison.

— K_3 est la somme des constantes $K_4 + K_5$. Le rapport c_2/c_3 des concentrations d'acide et de cétone présents au temps t de la réaction est égal à K_4/K_5.

— K_2 et K_6 sont exprimés en minute^{-1} ; K_3, K_4, K_5 et K_7 en minute^{-1}.mole^{-1}. litre.

Nous donnerons les valeurs moyennes se rapportant aux diverses séries d'expériences. Chaque série comporte l'étude d'au moins 2 ou 3 cinétiques distinctes. Toutes les concentrations seront exprimées en mole par litre.

Hydrolyse :

Concentration en potasse	(OH^-)	$10^2.K_2$	K_3
1re série d'expériences	$1{,}942.10^{-3}$	2,15	11,30
2e série d'expériences	$0{,}971.10^{-3}$	1,20	12,35

Cyanuration :

Concentration en cyanure	(CN^-)	pH	$10^2.K_6$
1re série d'expériences	$4{,}85.10^{-3}$	11,46	6,8
2e série d'expériences	$2{,}425.10^{-3}$	11,44	4,4

Constante K_3 — Nous avons pris la moyenne des valeurs de K_3 obtenues lors de l'hydrolyse pour chaque série d'expériences.

$$K_3 = 11{,}8$$

Constante K_7 — La constante K_7 se calcule en utilisant la relation (9) :

$$K_6 = K_7(CN^-) + K_3(OH^-) \qquad (9)$$

K_6 et (CN^-) sont connus pour les 2 séries d'expériences relatives à la cyanuration. K_3 vient d'être calculé. La concentration en ion OH^- peut être déterminée, après mesure du pH de la solution, à l'aide de la formule :

$$pK_W = pH + pOH$$

dans laquelle K_W désigne la constante d'autoprotolyse du solvant ; pK_W est calculé en utilisant la formule (10) p. 110.

$pK_W = 14,24$ (solvant titrant 40 % d'alcool en volume, température 30°).

La concentration des ions (OH) et la valeur de la constante K_7, relatives aux deux séries d'expériences, sont les suivantes :

	pH	pOH	(OH^-)	(CN^-)	K-
1re série	11,46	2,78	$1,66.10^{-3}$	$4,85.10^{-3}$	10,0
2e série	11,44	2,80	$1,59.10^{-3}$	$2,425.10^{-3}$	10,4

K_7 moyen = 10,2

Constantes K_4 *et* K_5.

La détermination du rapport c_2/c_3 des concentrations de l'acide (III) et de la cétone correspondante demeure imprécise, surtout au début de la cinétique où ces produits existent en faible quantité. Le pourcentage p d'acide, présent dans le mélange acide-cétone obtenu à l'instant t, est défini à ± 5 à 7 % près d'une façon générale.

Valeur moyenne de p : 34 %, d'où $K_4 = 4,0$ et $K_5 = 7,8$

Remarque — En utilisant les résultats uniquement relatifs à la cyanuration, il est possible de déterminer à la fois K_3 et K_7 ; en effet, pour chacune des deux séries d'expériences, la concentration des ions CN^- et la constante K_6 sont connues et, en outre, la concentration des ions hydroxyles peut être calculée.

L'application de la relation (9) pour ces deux séries de mesures conduit à un système de 2 équations linéaires à 2 inconnues qui sont K_3 et K_7.

Les valeurs des constantes de vitesse obtenues de cette manière sont les suivantes :

$$K_3 = 13,1 \qquad K_7 = 9,5$$

L'accord avec les valeurs trouvées précédemment lorsqu'on utilise simultanément les données relatives à l'hydrolyse et à la cyanuration est satisfaisant.

Cette seconde méthode de calcul des constantes K_3 et K_7 offre donc la possibilité :

— soit de contrôler la valeur obtenue pour K_3 lors de l'étude de l'hydrolyse,

— soit de déterminer K_3 sans avoir effectué de mesures relatives à l'hydrolyse.

Cependant la valeur de K_3 ainsi calculée est beaucoup moins précise. En effet, elle dépend de facteurs expérimentaux plus nombreux et notamment des *deux* valeurs de la constante K_6, relatives aux *deux* séries d'expériences réalisées lors de la cyanuration.

2) RÉSULTATS ESSENTIELS RELATIFS AUX AUTRES ESTERS (II)

a) CYANO-2 PHÉNYL-3 PROPÈNE-2 OATE D'ÉTHYLE

$(R = C_6H_5,\ R' = H)$

Longueurs d'onde utilisées et coefficients d'extinction moléculaire :

$\lambda = 306\ m\mu$ $\varepsilon_1 = 20\,680$ $\varepsilon_2 = 14\,580$ $\varepsilon_3 = 130$ $\varepsilon_4 = 33$

$\lambda' = 280\ m\mu$ $\varepsilon'_1 = 10\,100$ $\varepsilon'_2 = 15\,510$ $\varepsilon'_3 = 1\,070$ $\varepsilon'_4 = 1\,700$

$\lambda'' = 250\ m\mu$ $\varepsilon''_1 = 1\,530$ $\varepsilon''_2 = 3\,600$ $\varepsilon''_3 = 9\,070$ $\varepsilon''_4 = 17\,510$

Résultats des différentes cinétiques.

L'évolution du composé est très rapide et la transformation pratiquement totale après quelques minutes ; il est donc impossible d'effectuer des prélèvements et de les doser pour suivre la cinétique. Les fioles à ventricule latéral (modèle b, p. 77) sont utilisées. Après mélange de l'ester et de la solution A au temps $t = 0$, la solution obtenue est transférée dans la cuve de mesure du spectrophotomètre et les valeurs de la densité optique notées en fonction du temps. La température de la cuve est maintenue constante à 1° près, à l'aide d'un radiateur alimenté par un thermostat à circulation. Dans ces conditions, les mesures sont peu précises et assez difficilement reproductibles. Les résultats donnés n'auront donc qu'une valeur indicative.

Hydrolyse :

$(OH^-) = 0{,}971.10^{-3}$ $K_2 = 0{,}23$ $K_3 = 240$

Compte tenu de l'imprécision des mesures, les déterminations de l'ordre de la réaction par rapport à (OH^-), du rapport c_2/c_3, puis de K_4 et K_5 deviennent illusoires.

Cyanuration :

$(CN^-) = 2{,}245.10^{-3}$ $pH = 11{,}44$ $(OH^-) = 1{,}59.10^{-3}$ $K_6 = 0{,}80$

$K_7 = 170$

Il convient de signaler qu'après 2 minutes et demie de réaction, 88 % du composé de départ sont déjà transformés.

Nous avons calculé K_3 en admettant une réaction du premier ordre vis-à-vis de (OH^-). K_7 est obtenu à l'aide de la relation (9) p. 71.

b) CYANO-2 PHÉNYL-3 BUTÈNE-2 OATE D'ÉTHYLE

$(R = C_6H_5,\ R' = CH_3)$

L'évolution de l'ester solide ($F = 46$-$47°$) a été décrite précédemment. Ce composé a été également obtenu sous une deuxième forme, huileuse, mélange des deux isomères géométriques. Nous

avons étudié la cyanuration de ce mélange dans le but de préciser l'influence de la structure, cis ou trans des composés (I), sur les vitesses de réaction.

Les coefficients d'extinction moléculaire de l'huile ont été déterminés pour les longueurs d'onde 302, 272 et 246 mμ :

$\varepsilon_1 = 6\,040$ $\varepsilon'_1 = 7\,350$ $\varepsilon''_1 = 4\,990$

Ainsi, les dosages spectrophotométriques ont été effectués avec les longueurs d'onde pour lesquelles les coefficients d'extinction relatifs à l'acide (III), à l'acétophénone et au dicyanopropanoate sont connus.

Résultats des cinétiques de cyanuration :

	(CN^-)	pH	(OH^-)	$10^2.K_6$
1re série d'expériences	$4{,}85.10^{-3}$	11,46	$1{,}66.10^{-3}$	8,2
2e série d'expériences	$2{,}425.10^{-3}$	11,44	$1{,}59.10^{-3}$	5,1

$K_7 = 12{,}4$ $K_3 = 13{,}2$

Nous n'avons pas suivi la cinétique de l'hydrolyse de ces composés. Cependant les valeurs obtenues montrent que la différence de comportement entre les deux esters isomères reste faible.

c) CYANO-2 PARANITROPHÉNYL-3 BUTÈNE-2 OATE D'ÉTHYLE

$(R = pNO_2.C_6H_4,\ R' = CH_3)$

α) *Isomère fondant à 144°.*

Longueurs d'onde utilisées et coefficients d'extinction moléculaire :

$\lambda = 287$ mμ	$\varepsilon_1 = 14\,600$	$\varepsilon_2 = 11\,430$	$\varepsilon_3 = 5\,740$	$\varepsilon_4 = 8\,470$
$\lambda' = 269$ mμ	$\varepsilon'_1 = 13\,780$	$\varepsilon'_2 = 8\,870$	$\varepsilon'_3 = 13\,460$	$\varepsilon'_4 = 12\,510$
$\lambda'' = 246$ mμ	$\varepsilon''_1 = 12\,530$	$\varepsilon''_2 = 7\,770$	$\varepsilon''_3 = 6\,870$	$\varepsilon''_4 = 19\,730$

Résultats des différentes cinétiques (moyenne des valeurs obtenues pour chaque série d'expériences) :

Hydrolyse :

	(OH^-)	$10^2.K_2$	K_3
1re série	$1{,}946.10^{-3}$	3,22	16,0
2e série	$0{,}973.10^{-3}$	1,57	16,3

d'où K_3 moyen = 16,1

Valeur moyenne de p : 30 % ; il en résulte que :

$K_4 = 4{,}8$ $K_5 = 11{,}3$

Cyanuration :

	(CN^-)	pH	(OH^-)	$10^2.K_6$	K_7
1re série	$2{,}425.10^{-3}$	11,44	$1{,}59.10^{-3}$	8,05	22,6
2e série	$1{,}94.\ 10^{-3}$	11,43	$1{,}55.10^{-3}$	6,90	22,7

d'où K_7 moyen = 22,65

Remarque : La constante K_3, déterminée à partir des cinétiques de cyanuration, est égale à 15,5. L'accord est satisfaisant entre les mesures relatives à la cyanuration et à l'hydrolyse.

β) *Isomère fondant à 93-94°.*

Les mêmes longueurs d'onde ont été utilisées pour les deux isomères. Les coefficients d'extinction moléculaire de l'isomère fondant à 94° sont les suivants :

$\varepsilon_1 = 15\,250$ $\varepsilon'_1 = 13\,640$ $\varepsilon''_1 = 13\,020$

Résultats relatifs aux cinétiques (une série de mesures a été effectuée pour l'hydrolyse et la cyanuration) :

Hydrolyse :

(OH^-)	$10^2.K_2$	K_3
$1{,}946.10^{-3}$	3,04	15,6

Cyanuration :

(CN^-)	pH	(OH^-)	$10^2.K_6$	K_7
$2{,}425.10^{-3}$	11,44	$1{,}59.10^{-3}$	7,1	18,6

d) CYANO-2 PARACHLOROPHÉNYL-3 BUTÈNE-2 OATE D'ÉTHYLE

($R = pCl.C_6H_4$, $R' = CH_3$)

L'isomère F = 88° seul, a été étudié.

Longueurs d'onde utilisées et coefficients d'extinction moléculaire.

λ = 294 mμ	ε_1 = 9 050	ε_2 = 6 150	ε_3 = 530	ε_4 = 530
λ' = 272 mμ	ε'_1 = 8 590	ε'_2 = 10 740	ε'_3 = 5 200	ε'_4 = 2 980
λ'' = 248 mμ	ε''_1 = 7 100	ε''_2 = 6 690	ε''_3 = 13 740	ε''_4 = 16 440

Résultats relatifs aux différentes cinétiques étudiées :

Hydrolyse :

	(OH^-)	$10^2.K_2$	K_3
1re série d'expériences	$1{,}946.10^{-3}$	2,55	13,1
2e série d'expériences	$0{,}973.10^{-3}$	1,28	13,1

d'où K_3 moyen = 13,1

Valeur moyenne de p : 32 %. Il en résulte que :

$K_4 = 4{,}2$ et $K_5 = 8{,}9$

Cyanuration :

	(CN^-)	pH	(OH^-)	$10^2.K_6$	K_7
1re série d'expériences	$2{,}425.10^{-3}$	11,44	$1{,}59.10^{-3}$	5,7	14,8
2e série d'expériences	$1{,}94.10^{-3}$	11,43	$1{,}55.10^{-3}$	4,7	13,9

d'où K_7 moyen = 14,4

Remarque — La constante K_3, déterminée à partir des cinétiques de cyanuration, est égale à 6. L'ester chloré est le seul composé pour lequel l'accord avec la valeur trouvée à partir des données de la cinétique d'hydrolyse $K_3 = 13{,}1$ ne soit pas satisfaisant. La faible différence des concentrations du cyanure dans les deux séries d'expériences entraîne des valeurs du pH très voisines et des constantes K_6 dont l'écart est assez réduit. La détermination valable de K_3, à partir des seules mesures relatives à la cyanuration, suppose la réalisation de mesures précises. Or, les résultats expérimentaux se rapportant à l'ester chloré présentent, pour une série d'expériences, la dispersion la plus grande observée au cours de l'étude cinétique.

e) CYANO-2 PARAMÉTHOXYPHÉNYL-3 BUTÈNE-2 OATE D'ÉTHYLE

($R = pCH_3O.C_6H_4$, $R' = CH_3$)

Seul l'isomère solide a été étudié.

Longueurs d'onde utilisées et coefficients d'extinction moléculaire.

$\lambda = 320$ mμ	$\varepsilon_1 = 10\,370$	$\varepsilon_2 = 5\,200$	$\varepsilon_3 = 275$	$\varepsilon_4 = 56$
$\lambda' = 294$ mμ	$\varepsilon'_1 = 6\,410$	$\varepsilon'_2 = 10\,760$	$\varepsilon'_3 = 7\,950$	$\varepsilon'_4 = 455$
$\lambda'' = 275$ mμ	$\varepsilon''_1 = 3\,340$	$\varepsilon''_2 = 8\,110$	$\varepsilon''_3 = 15\,010$	$\varepsilon''_4 = 3\,230$

Résultats relatifs aux différentes cinétiques :

Hydrolyse :

(OH^-)	$10^3.K_2$	K_3
$1{,}942.10^{-3}$	12,0	6,2
$0{,}971.10^{-3}$	5,65	5,8

d'ou K_3 moyen = 6,0

Valeur moyenne de p : 30 %. Il en résulte que :

$K_4 = 1{,}8$ et $K_5 = 4{,}2$

Cyanuration :

(CN^-)	pH	(OH^-)	$10^2.K_6$	K_7
$4{,}85.10^{-3}$	11,46	$1{,}66.10^{-3}$	4,27	6,7
$2{,}425.10^{-3}$	11,44	$1{,}59.10^{-3}$	2,53	6,5

d'où K_7 moyen = 6,6

Remarque. — La constante K_3, déterminée à partir des seules données relatives à la cinétique de la cyanuration, est égale à 5,2. La valeur trouvée est en assez bon accord avec celle déduite de l'étude de l'hydrolyse.

f) CYANO-2 DIPHÉNYL-3,3 PROPÈNE-2 OATE D'ÉTHYLE

$(R = R' = C_6H_5)$

Longueurs d'onde utilisées et coefficients d'extinction moléculaire :

$\lambda = 325$ mμ	$\varepsilon_1 = 10\,050$	$\varepsilon_2 = 4\,020$	$\varepsilon_3 = 26$	$\varepsilon_4 = 8$
$\lambda' = 298$ mμ	$\varepsilon'_1 = 11\,600$	$\varepsilon'_2 = 12\,530$	$\varepsilon'_3 = 1\,450$	$\varepsilon'_4 = 342$
$\lambda'' = 256$ mμ	$\varepsilon''_1 = 4\,620$	$\varepsilon''_2 = 7\,350$	$\varepsilon''_3 = 18\,200$	$\varepsilon''_4 = 11\,290$

Résultats relatifs aux différentes cinétiques :

Hydrolyse :

(OH^-)	$10^2.K_2$	K_3
$1{,}886.10^{-2}$	8,7	4,6
$0{,}943.10^{-2}$	4,7	5,0

d'où K_3 moyen = 4,8

Le calcul des pourcentages p d'acide présent dans le mélange acide-cétone obtenu à différents instants t de la réaction conduit à des valeurs toutes supérieures à 95 %. La valeur de la constante K_5 est donc faible et K_4 est très peu différent de K_3.

Cyanuration :

(CN^-)	pH	(OH^-)	$10^3.K_6$	K_7
$4{,}72.10^{-3}$	11,44	$1{,}59.10^{-3}$	9,6	0,42
$2{,}36.10^{-3}$	11,42	$1{,}51.10^{-3}$	7,8	0,23

d'où K_7 moyen = 0,32

La constante K_7 est faible, une petite erreur sur K_3 entraîne donc une erreur relative considérable sur K_7, ce qui permet de justifier les écarts observés. Les mesures bien que peu précises, donnent cependant l'ordre de grandeur de cette constante.

Remarque. — La constante K_3, déterminée à partir des seules données relatives à la cinétique de la cyanuration, est égale à 4,2. La valeur trouvée est en assez bon accord avec celle déduite de l'étude de l'hydrolyse.

g) CYANO-2 DIPHÉNYL-3,4 BUTÈNE-2 OATE D'ÉTHYLE ($R = C_6H_5$, $R' = C_6H_5.CH_2$)

L'ester nitrile éthylénique (courbe 1 figure 12) et la cétone en solution dans l'alcool à 40 % d'une part, l'acide éthylénique et l'ester dinitrile correspondant dissous dans la potasse diluée (M/1000), d'autre part, n'absorbent pratiquement plus la lumière ultra-violette dont la longueur d'onde est supérieure à 350 mμ.

L'ester éthylénique en solution dans la potasse hydroalcoolique diluée M/500 ou M/1000 (courbe 2) présente un spectre complètement différent avec une absorption relativement intense à 355 mμ. Celle-ci indique une modification certaine de la structure du composé.

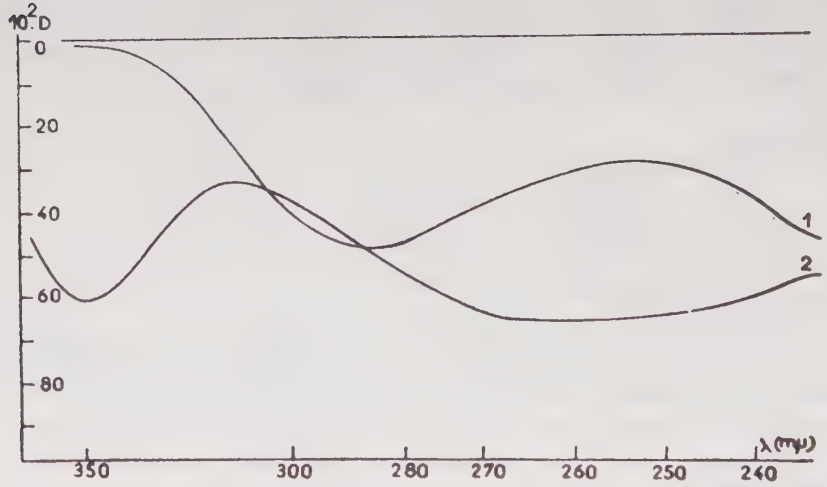
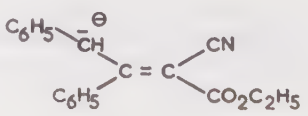


FIG. 12 Spectres U.V. du cyano-2 diphényl-3,4 butène-2 oate d'éthyle en solution dans l'alcool à 40 % (1) et dans la potasse hydroalcoolique diluée (2).

Or, l'isomérisation de ce composé avec migration de la double liaison en position 3-4 (structure stilbènique) ne permet pas d'expliquer cette absorption. Il semble donc logique d'admettre l'existence d'un ion stabilisé par résonance et dont l'une des formes limites s'écrirait :



(A)

Cet ion mésomère (A) existe vraisemblablement en équilibre avec des molécules où la double liaison est en position 2-3 pour certaines et en position 3-4 pour d'autres [formules (B) et (C)].

$$(C_6H_5.CH_2)(C_6H_5)C = C(CN).CO_2C_2H_5 \qquad (B)$$

$$C_6H_5.CH = C(C_6H_5).CH(CN)CO_2C_2H_5 \qquad (C)$$

Etudes cinétiques : Nous avons suivi, pour $\lambda = 355$ mμ, l'évolution de la densité optique en fonction du temps dans les conditions opératoires utilisées lors de l'hydrolyse et de la cyanuration des autres esters étudiés. Elle croît rapidement, passe par un maximum et décroît ensuite lentement.

Pour expliquer ces résultats, il nous a semblé logique d'avancer les hypothèses suivantes :

a) La première phase cinétique correspond à la formation de l'ion (A) à partir de la molécule (B).

b) La deuxième phase cinétique résulte de l'addition nucléophile des ions OH et CN^- sur le composé (B), cette réaction paraissant très improbable sur l'ester nitrile de structure (C).

Résultats expérimentaux :

Hydrolyse — concentration de l'ester $5{,}104.10^{-5}$, concentration de la potasse $1{,}846.10^{-3}$.

Temps de réaction t (mn)	1,5	2,5	3,5	4,5	5,5	6	6,5
Densité optique $10^2.D$	45,0	58,5	67,8	69,8	71,8	72,3	72,3
Temps de réaction t (mn)	10	13	19	30	45	65	90
Densité optique $10^2.D$	71,2	67,2	62,3	54,2	46,5	39,3	32,7

Cyanuration — concentration de l'ester $5{,}104.10^{-5}$, $(CN^-) = 4{,}85.10^{-3}$, pH = 11,46.

Temps de réaction t (mn)	1,5	2,5	3,5	5,5	7	8	9
Densité optique $10^2.D$	25,0	33,7	41,6	51,8	55,7	57,3	58,0
Temps de réaction t (mn)	10	15	21	32	50	70	95
Densité optique $10^2.D$	57,3	56,9	52,0	44,7	35,5	28,9	22,8

Lors de la 2e phase cinétique, en désignant par D la densité optique mesurée au temps t et par D_0 sa valeur du temps t_0, choisi arbitrairement dans le tableau de mesure, l'expression :

$$K = \frac{2{,}303}{t - t_0} \log_{10} \frac{D_0}{D}$$

reste sensiblement constante. D étant proportionnel à la concentration de l'ion mésomère, la transformation observée est donc, en première approximation, du premier ordre par rapport à A.

Valeurs de K

Hydrolyse $t_0 = 13$ mn $D_0 = 0,672$ K moyen $= 1,10$ (mn^{-1})
Cyanuration $t_0 = 15$ mn $D_0 = 0,569$ K moyen $= 1,33$ (mn^{-1})

La détermination de K ne permet pas de calculer les constantes de vitesse propres aux additions nucléophiles sur le composé (B). Il conviendrait de procéder au préalable à une étude cinétique des réactions équilibrées entre l'ion (A) d'une part, les molécules (B) et (C) d'autre part. Ce travail se heurte, a priori, à de sérieuses difficultés et nous n'avons pas entrepris de recherches à ce sujet.

h) CYANO-2 BENZYL-3 PHÉNYL-4 BUTÈNE-2 OATE D'ÉTHYLE
($R = R' = C_6H_5.CH_2$)

Les observations spectrophotométriques, effectuées lors de l'étude précédente, se retrouvent pour ce composé. L'acidité de l'un des hydrogènes du groupement méthylène lié, d'une part au carbone 3 et d'autre part au noyau benzénique, explique la formation, relativement facile, d'un ion stabilisé par résonance dont le maximum d'absorption se situe à 355 mμ.

Etudes cinétiques : Nous avons calculé la constante K définie précédemment. Les mesures sont effectuées avec $\lambda = 355$ mμ.

Hydrolyse — Concentration de l'ester $9,234.10^{-5}$; concentration de la potasse $1.846.10^{-3}$.

La densité optique maximale, $D_M = 0,701$, est mesurée au temps $t = 7,5$ mn ; $t_0 = 12$ mn, $D_0 = 0,639$, K moyen $= 1,63$ mn^{-1})

Cyanuration — Concentration de l'ester $9,234.10^{-5}$; $(CN^-) = 4,85.10^{-2}$; pH $= 11,46$.

Densité optique maximale, $D_M = 0,458$, mesurée au temps $t = 7$ mn ; $t_0 = 12$ mn, $D_0 = 0,445$, K moyen $= 2,48$ (mn^{-1})

3) TABLEAU RÉCAPITULATIF DES RÉSULTATS CINÉTIQUES OBTENUS

Nous avons rassemblé dans le tableau XXIV les valeurs de diverses constantes.

La constante K_6 est relative à des cyanurations pour lesquelles $(CN^-) = 2,425.10^{-3}$, à l'exception du dérivé diphénylé ($R = R' = C_6H_5$) pour lequel $CN^- = 2,36.10^{-3}$.

K_2 se rapporte à des réactions d'hydrolyse avec $(OH^-) = 0{,}971.10^{-3}$. Le dérivé diphénylé est étudié dans des milieux plus concentrés en potasse ($K_2 = 4{,}7.10^{-2}$ avec $(OH^-) = 0{,}943.10^{-2}$).

TABLEAU XXIV

R	R'		$10^3.K_6$	$10^3.K_2$	K_3	K_7	K_4	K_5
C_6H_5	H		800	230	240	170	—	—
$pNO_2.C_6H_4$	CH_3	F = 144°	80,5	15,7	16,1	22,6	4,8	11,3
		F = 93-94°	71	—	15,6	18,6	—	—
$pCl.C_6H_4$	CH_3	F = 88°	57	12,8	13,1	14,4	4,2	8,9
C_6H_5	CH_3	F = 46-47°	44	12,0	11,8	10,2	4,0	7,8
		huile	51	—	13,2*	12,4*	—	—
$pCH_3O.C_6H_4$	CH_3	F = 67°	25,3	5,65	7,0	6,6	1,8	4,2
C_6H_5	C_6H_5		7,8	—	4,8	0,32	4,8	très faible

Les résultats expérimentaux de l'étude cinétique seront interprétés dans la 5e partie.

L'influence des différents facteurs de structure peut être précisée grâce à l'étude physicochimique des esters (I) et des acides (III). A ce propos, il convient de rappeler que les résultats relatifs à l'absorption ultra-violette et infra-rouge de ces composés ont été rapportés précédemment (1re et 3e partie). La détermination des constantes d'ionisation des acides (III) sera exposée dans la quatrième partie.

* Valeurs déterminées en utilisant uniquement les données cinétiques relatives à la cyanuration.

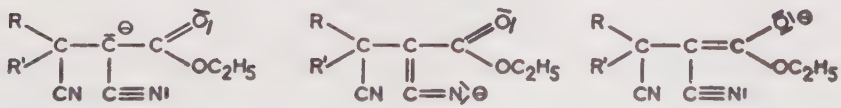
QUATRIEME PARTIE

DETERMINATION DES CONSTANTES D'IONISATION DES DICYANOPROPANOATES (II), DES ACIDES NITRILES ETHYLENIQUES (III) ET DE QUELQUES ACIDES ET MONOESTERS SUCCINIQUES DISUBSTITUES.

GENERALITES

Nous avons déterminé les constantes d'ionisation des dicyanopropanoates d'éthyle (II), des acides nitriles éthyléniques (III), de quelques acides succiniques (VIII) et des esters acides correspondants (XVI) et (XVII), en utilisant la méthode potentiométrique aujourd'hui classique.

Il est à remarquer que l'hydrogène porté par le carbone 2 des dicyanopropanoates (II) manifeste une acidité suffisante pour que leurs pK puissent être mesurés par cette méthode. La stabilisation de l'ion, par résonance entre les trois structures limites suivantes, explique leur ionisation relativement facile.



La connaissance des constantes d'ionisation des composés étudiés présente un intérêt indiscutable :

1°) Ces constantes permettent d'évaluer les effets polaires des groupements R et R' et leur transmission le long de la chaîne carbonée. Des renseignements intéressants, relatifs à la structure des molécules, peuvent être obtenus grâce à ces constantes. C'est ainsi,

notamment, que nous avons mis en évidence l'existence d'une inhibition de résonance pour les acides nitriles éthyléniques disubstitués sur le carbone 3.

Ces renseignements nous seront particulièrement utiles lors de la discussion des résultats de l'étude cinétique (5e partie).

2°) La réactivité des dicyanopropanoates (II) (2e partie) semble liée à leur acidité. La détermination de leur constante d'ionisation doit donc permettre une discussion plus complète de leur comportement chimique.

L'intérêt de telles mesures apparaîtra pleinement lors de la discussion et de l'interprétation des résultats (5e partie).

I. - PARTIE THEORIQUE

Le procédé consiste à ajouter des quantités de soude croissantes (v cm^3), de concentration molaire b_0, à un volume V de l'acide (de concentration initiale a_0) et à mesurer le pH de la solution. après chaque addition.

Désignons pour une telle solution de monoacide par :

a la concentration molaire en acide $a = \frac{a_0 V}{V + v}$

b la concentration molaire en soude $b = \frac{b_0 v}{V + v}$

f le coefficient d'activité des ions monovalents.

Le pK est donné par la relation :

$$pK = pH - \log_{10} [b + (H^+) - (OH^-)] + \log_{10}[a - b - (H^+) + (OH^-)] - \log_{10} f$$

Le signe ( ) désigne les concentrations.

Les solutions étant suffisamment étendues, la loi limite de Debye-Hückel permet de calculer les coefficients d'activité avec une approximation suffisante :

$$\log_{10} f = - \alpha \sqrt{b + (H^+)}$$

Dans le calcul de ce terme correctif nous avons confondu la concentration des ions H^+ avec leur activité donnée par le pH.

Compte tenu de la faible solubilité des composés étudiés, nous avons été conduits à effectuer les mesures, soit dans l'eau (esters acides et diacides), soit dans l'éthanol à 20 % (acides nitriles éthyléniques) ou à 40 % (dicyanopropanoates).

Nous avons pu calculer le coefficient α par la relation :

$$\alpha = 0{,}434 \frac{e^3 (2\pi N)^{1/2}}{(10 D kT)^{3/2}}$$

e étant la charge de l'électron, N le nombre d'Avogadro, k la constante de Boltzmann, T la température absolue et D la constante diélectrique. La détermination de D, pour un pourcentage d'alcool en volume r donné, a été effectuée en utilisant la courbe $D = f(r)$, tracée à partir des valeurs tirées des tables de constantes.

Dans ces conditions, on trouve à 20° C :

r %	0	20	40
D	80	70,6	58,5
α	0,50	0,60	0,80

La concentration des ions OH^- est négligeable devant celle des ions H^+ pour des acides carboxyliques. Les titrages électrométriques s'effectuent alors en milieu acide et la connaissance de a, b, pH et α permet de calculer la constante d'ionisation. Il n'en est plus de même pour les dicyanopropanoates d'éthyle, acides faibles dont les pK se situent entre 7 et 9. La détermination du pK nécessite préalablement celle de (OH^-) c'est-à-dire de la constante d'autoprotolyse K_W des mélanges eau-alcool liée à (H^+) et (OH^-) par la relation

$$K_W = (H^+)\ (OH^-)\ f^2$$

A partir de considérations théoriques sur la variation d'énergie libre correspondant à l'équilibre d'autoprotolyse, Guérillot (56) a établi la relation suivante dont l'accord avec l'expérience est satisfaisant :

$$pK_W = \frac{218{,}62}{T}\ (14{,}32 + 10^{-2}.T + \frac{140}{D}) \qquad (10)$$

Nous avons ainsi trouvé à 20° pour r = 40 %, c'est-à-dire D = 58,5

$$pK_W = 14{,}67$$

Les constantes d'ionisation expérimentales K_1 et K_2 des diacides ont été déterminées suivant la méthode graphique décrite en détail par H. Le Moal (4).

II. - PARTIE EXPERIMENTALE

Les titrages électrométriques ont été effectués au moyen de compensateurs Métrohm E 148 C et E 322, à électrode de référence au calomel et à électrode de mesure en verre. Nous avons utilisé, pour les mesures en milieu alcalin, des électrodes de verre sans correction d'alcalinité (électrode U Métrohm).

L'appareil est pourvu d'une pile étalon et l'échelle des pH est définie et contrôlée à 20° C avec les tampons suivants :

pH = 3,57, bitartrate de potassium en solution saturée dans l'eau (57).

pH = 4, pH = 7 et pH = 9, d'origine Métrohm. Ces valeurs sont définies à 0,02 unité pH.

Le composé à titrer est dissous dans un volume d'alcool absolu égal à 2 cm^3 pour les diacides et esters acides et à 50 cm^3 pour les autres produits étudiés. La solution est transférée dans une fiole jaugée et complétée à 250 cm^3 avec de l'eau bidistillée, sauf pour les dicyanopropanoates. Dans ce cas on ajoute au préalable 50 cm^3 d'alcool dans la fiole. La solution obtenue (de concentration 0,8 % en alcool, c'est-à-dire pratiquement de l'eau pure, pour les diacides et esters acides) a une concentration molaire en composé étudié comprise entre 10^{-3} et 5.10^{-4}.

Les solutions de soude, aussi exemptes que possible de carbonate, ont le même titre alcoolique que la solution à doser et des normalités voisines de 1/50. Leurs concentrations exactes sont déterminées par titrage électrométrique à l'aide de H_2SO_4 N/50 sous atmosphère d'azote et par dosage acidimétrique en présence de bleu de bromothymol dans des conditions identiques. La soude est introduite à l'aide d'une microburette automatique graduée en 0,01 cm^3.

Le volume V de la solution acide, au départ, a été pris égal à 50 ou 100 cm^3 suivant le cas. Les mesures sont faites sous atmosphère d'azote ; ce gaz barbote dans la solution acide de départ jusqu'à ce que le pH reste constant.

Chaque solution donne lieu à 2 séries de mesures ; ces mesures sont répétées sur de nouvelles solutions (au moins 4 ou 5) du même acide mais de concentrations différentes. Les résultats donnés sont les moyennes arithmétiques des mesures effectuées. Nous donnerons un exemple de détermination des pK pour chaque type de composés étudiés.

1° — ACIDE CYANO-2 PARANITROPHÉNYL-3 BUTÈNE-2 OÏQUE

$$(pNO_2.C_6H_4)(CH_3)C = C(CN).CO_2H$$

Concentration en acide $a_0 = 10,14.10^{-4}$ (58,77 mg dissous dans 250 cm^3).

Concentration en soude $b_0 = 2,00.10^{-4}$ $\qquad$ $V_0 = 50\ cm^3$.

v cm³	V cm³	pH	10^4.b	f	10^4.(H^+)	10^4.a	pK
0,70	50,70	3,28	2,78	0,961	5,25	9,995	2,63
0,80	50,80	3,31	3,155	0,961	4,90	9,975	2,645
0,90	50,90	3,34	3,545	0,961	4,57	9,955	2,655
1,00	51,00	3,365	3,93	0,961	4,315	9,935	2,635
1,10	51,10	3,395	4,315	0,9605	4,01	9,915	2,64
1,20	51,20	3,43	4,695	0,9605	3,70	9,895	2,645
1,30	51,30	3,465	5,08	0,9605	3,43	9,875	2,635
1,40	51,40	3,51	5,46	0,960	3,09	9,855	2,66
1,50	51,50	3,555	5,835	0,960	2,785	9,84	2,67
1,60	51,60	3,60	6,215	0,9595	2,51	9,82	2,665
Valeur moyenne pK = 2,65							

2° — DICYANO-2,3 DIPHÉNYL-3,3 PROPANOATE D'ÉTHYLE

$(C_6H_5)_2C(CN).CH(CN).CO_2C_2H_5$

Concentration en ester $a_0 = 10{,}21.10^{-4}$ (77,60 mg dissous dans 250 cm³).

Concentration en soude $b_0 = 1{,}99.10^{-4}$ $V_0 = 50$ cm³.

v cm³	V cm³	pH	10^4.b	10^9.[H^+]*	10^4.a	10^7.[OH^-]*	10^2.Log_{10}f	pK
0,80	50,80	7,53	3,137	29,5	10,049	0,725	1,42	7,89
1,00	51,00	7,68	3,906	20,9	10,010	1,024	1,58	7,89
1,10	51,10	7,75	4,288	17,8	9,990	1,204	1,66	7,89
1,20	51,20	7,81	4,669	15,5	9,971	1,381	1,73	7,885
1,25	51,25	7,85	4,858	14,1	9,961	1,514	1,76	7,89
1,30	51,30	7,88	5,048	13,2	9,951	1,624	1,80	7,885
1,40	51,40	7,95	5,426	11,2	9,932	1,907	1,86	7,89
1,50	51,50	8,01	5,802	9,8	9,913	2,190	1,93	7,885
1,60	51,60	8,08	6,177	8,3	8,893	2,573	1,98	7,88
Valeur moyenne pK = 7,885								

* Les signes [ ] représentent les activités. On peut assimiler l'activité à la concentration des ions H^+ et OH^- car H^+ est négligeable devant b et (a — b) et, de plus, (OH^-) n'est qu'un terme correctif de ces dernières valeurs.

3° — ACIDE MÉTHOXYCARBONYL-3 PARAMÉTHOXYPHÉNYL-3 BUTANOÏQUE ($pCH_3O.C_6H_4)(CH_3)C(CO_2CH_3).CH_2.CO_2H$

Concentration en ester acide $a_0 = 10{,}016.10^{-4}$ (63,10 mg dissous dans 250 cm³).

Concentration en soude $b_0 = 1{,}98.10^{-2}$ $V_0 = 50$ cm³

v cm³	V cm³	pH	10^4.b	f	10^4.(H^+)	10^4.a	pK
0,70	50,70	4,17	2,734	0,979	0,679	9,878	4,45
0,80	50,80	4,21	3,118	0,978	0,614	9,858	4,435
0,90	50,90	4,27	3,501	0,977	0,539	9,839	4,43
1,00	51,00	4,325	3,883	0,976	0,473	9,819	4,43
1,10	51,10	4,38	4,263	0,9755	0,417	9,800	4,435
1,20	51,20	4,44	4,641	0,9745	0,361	9,781	4,43
1,30	51,30	4,50	5,018	0,9735	0,315	9,762	4,43
1,40	51,40	4,56	5,393	0,973	0,275	9,743	4,42
1,50	51,50	4,625	5,767	0,972	0,237	9,724	4,43
1,60	51,60	4,69	6,140	0,9715	0,204	9,705	4,425
1,70	51,70	4,77	6,511	0,9705	0,169	9,686	4,435
Valeur moyenne pK = 4,435							

Précision des mesures :

Diacides. — La méthode de mesure a été discutée et l'incertitude calculée par H. Le Moal (4). Il en résulte pour les acides étudiés :

$$0{,}03 < \triangle pK_1 < 0{,}05$$

$$0{,}07 < \triangle pK_2 < 0{,}09$$

Monoacides. — Nous avons adopté une méthode de calcul qui permet de dégager le rôle des différentes grandeurs accessibles à l'expérience, dans l'évolution de l'incertitude sur K.

La constante d'ionisation K peut s'écrire :

$$K = F\ (pH, a_0, b_0, V \text{ et } v)$$

Après différenciation de la fonction F et passage aux incertitudes absolues :

$\Delta K = |F'_{pH}|\Delta pH + |F'_{a_0}|\Delta a_0 + |F'_{b_0}|\Delta b_0 + |F'_{V}|\Delta V + |F'_{v}|\Delta v$ où $|F'_{pH}|\Delta pH$, $|F'_{a_0}|\Delta a_0$ etc... représentent la part de l'incertitude sur K due au pH, à a_0, etc... Le calcul complet montre que l'incertitude ΔK dépend surtout du pH, de a_0 et de v lorsque l'acide a un pK inférieur à 3 et se trouve en solution très diluée, presque exclusivement du pH pour les acides plus faibles et pour des concentrations suffisantes (M/1000).

Pour les acides forts, il est difficile de diminuer l'incertitude relative à v car elle tient surtout à la méthode de mesure. Celle introduite par a_0 peut être convenablement réduite en utilisant des solutions aussi concentrées que possible et en pesant des quantités de substance suffisamment grandes. L'incertitude due au pH devient d'autant plus grande que le pH est plus petit (acide fort) et que la dilution est grande. Les tampons étant définis à 0,02 unité pH près, il semble logique d'admettre que $\Delta pH = 0{,}02$, mais, si l'appareil est toujours étalonné dans des conditions identiques, la reproductibilité est de 0,01 unité pH.

Pour une première série de mesures nous avons déterminé la constante d'ionisation des acides nitriles éthyléniques en milieu hydroalcoolique contenant 1 % d'éthanol. Dans ces conditions, la précision sur les pK reste médiocre. Afin d'améliorer les résultats obtenus, nous avons repris cette étude en utilisant comme solvant un mélange hydroalcoolique à 20 % d'éthanol.

L'augmentation du titre alcoolique du solvant ne perturbe pas le fonctionnement des électrodes et de plus :

1°) Elle permet un accroissement de la concentration du composé étudié ; nous avons le plus souvent utilisé des solutions voisines de M/1000.

2°) Elle entraîne une augmentation systématique de la valeur des pH mesurés lors du titrage, ce qui diminue ainsi la part de l'incertitude due au pH.

Exemple : acide cyano-2 phényl-3 butène-2 oïque

$(C_6H_5)(CH_3)C = C(CN).CO_2H$

Alcool à 1 % $a_0 = 5{,}24.10^{-4}$ $b_0 = 2{,}005.10^{-2}$ $V_0 = 50\ cm^3$
$v = 0{,}60\ cm^3$ $pH = 3{,}62$ $pK = 2{,}64$

On trouve $\Delta pK = 0{,}12$

Alcool à 20 % $a_0 = 10{,}111.10^{-4}$ $b_0 = 2{,}004.10^{-2}$ $V_0 = 50\ cm^3$
$v = 1{,}20\ cm^3$ $pH = 3{,}53$ $pK = 2{,}98$

On trouve $\Delta pK = 0{,}085$

S'il s'agit de mesures comparatives, l'appareil étant étalonné dans les mêmes conditions ($\triangle$ pH = 0,01), $\triangle$ pK devient égal à 0,055 dans l'alcool à 20 %. Il convient d'ailleurs de remarquer que la dispersion expérimentale est en général inférieure à cette valeur.

L'incertitude sur les mesures de pK relatives aux dinitriles esters (II) et aux acides esters (III) est nettement plus faible ; $\triangle$ pK varie de 0,03 à 0,04 unité pK mais la reproductibilité des mesures est toujours inférieure à l'incertitude théorique.

Dans les calculs relatifs aux composés (II), la constante d'autoprotolyse du solvant n'introduit qu'une incertitude négligeable sur K. La concentration en ion OH^- n'intervient, en fait, que comme terme correctif.

III. - RESULTATS

A) DICYANOPROPANOATES (II) :

$(R)(R')C(CN).CH(CN).CO_2R''$

Les résultats concernant les dicyanopropanoates d'éthyle $R'' = C_2H_5$ et quelques esters méthyliques $R'' = CH_3$ figurent au tableau XXV.

TABLEAU XXV (40 % d'éthanol)

R	C_6H_5	$pNO_2C_6H_4$	$pClC_6H_4$	C_6H_5	$pCH_3C_6H_4$	$pCH_3OC_6H_4$	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5CH
R'	H	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	C_2H_5	C_6H_5	$C_6H_5CH_2$	C_6H_5CH
$R''=C_2H_5$ pK	8,27	7,31	8,18	8,58	8,78	8,84	8,70*	7,88	8,43*	8,77**
$10^9.K$	7,37	49,0	6,61	2,63	1,66	1,45	2,00	13,2	3,72	1,70
$R''=CH_3$ pK	8,08***			8,38*			8,46*	7,54***	8,14*	
$10^9.K$	8,32			4,17			3,47	28,8	7,24	

Nous avons publié antérieurement (24) les constantes d'ionisation de quelques-uns de ces composés en solution dans le mélange eau-éthanol contenant 10 % d'éthanol en volume et précisé les conditions de leur dosage. Il convient de rappeler que l'usage de la thymolphtaléine comme indicateur coloré, permet une détermination acidimétrique de la masse moléculaire des esters dinitriles à 2 % près.

B) ACIDES NITRILES ÉTHYLÉNIQUES (III) :

$(R)(R')C = C(CN).CO_2H$

TABLEAU XXVI (20 % d'éthanol)

R	C_6H_5	$pNO_2C_6H_4$	$pClC_6H_4$	C_6H_5	$pCH_3C_6H_4$	$pCH_3OC_6H_4$	C_6H_5	C_6H_5	$C_6H_5CH_2$
R'	H	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	C_6H_5	$C_6H_5CH_2$	$C_6H_5CH_2$
pK	2,82	2,67	2,92	2,96	3,01	3,02	2,55	2,79	2,95
$10^4.K$	15,2	21,4	12,0	11,0	9,77	9,55	28,2	16,2	11,2

Nous avons également déterminé, dans les mêmes conditions expérimentales, les constantes d'ionisation de quelques acides cinnamiques substitués de structure trans (tableau XXVII).

* Les composés correspondants ont été préparés suivant la technique décrite par A. Foucaud (6).

** L'ester dinitrile dibenzylé a été isolé pour la première fois par H. Le Moal (4).

*** Ces composés sont obtenus de la même façon que les esters éthyliques correspondants avec $R = C_6H_5$, $R' = H$ ($F = 101°$) et $R = R' = C_6H_5$ ($F = 120°$).

TABLEAU XXVII

$(C_6H_5)(R)C = CH.CO_2H$ (20 % d'éthanol)

R	H	CH_3	C_6H_5
pK	4,75	5,02*	4,77**
$10^5.K$	1,78	0,955	1,70

C) DIACIDES ET ESTERS ACIDES SUCCINIQUES

$(R)(R')C(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (VIII)

$(R)(R')C(CO_2H).CH_2.CO_2CH_3$ (XVI)

$(R)(R')C(CO_2CH_3).CH_2.CO_2H$ (XVII)

Le tableau XXVIII rassemble les résultats de nos mesures. Nous avons fait figurer dans un but comparatif certains résultats d'autres auteurs. K_1 et K_2 désignent les 2 constantes d'ionisation expérimentales des diacides, K' et K'' correspondent à l'ionisation des esters acides (XVI) et (XVII) respectivement.

$$\triangle = [K_1 - (K' + K'')].10^5$$

TABLEAU XXVIII

R	R'	pK_1	$10^4.K_1$	pK_2	$10^7.K_2$	pK'	$10^5.K'$	pK''	$10^5.K''$	K_1/K_2	$\triangle$
$pNO_2.C_6H_4$	CH_3***	3,28	5,27	5,91	12,3	3,70	19,7	4,27	5,37	428	27,7
$pCl.C_6H_4$	CH_3	3,44	3,63	6,055	8,85	4,00	10,0	4,38	4,17	410	22,1
C_6H_5	CH_3****	3,525	3,05	6,315	4,84	4,15	7,08	4,41	3,85	630	18,6
$pCH_3.C_6H_4$	CH_3	3,605	2,48	6,415	3,83	4,255	5,56	4,45	3,55	647	15,7
$pCH_3O.C_6H_4$	CH_3	3,625	2,37	6,35	4,415	4,20	6,31	4,425	3,76	537	13,6
C_6H_5	C_6H_5*****	3,05	8,9	7,30	0,5	3,90	12,6	4,49	3,4	17800	73
C_6H_5	$C_6H_5.CH_2$ *****	3,69	2,05	6,47	3,2	4,05	8,9	4,46	3,5	640	8,1
C_6H_5	H*****	3,78	1,65	5,55	28	4,05	8,9	4,35	4,4	59	3,2

* Ce composé est préparé à partir de l'acétophénone et du bromacétate d'éthyle (58).

** L'acide phényl cinnamique est obtenu en utilisant la technique opératoire de Wideqvist (59).

*** Nous avons obtenu des valeurs voisines de celles trouvées par A. Foucaud et P. Le Guellec (54).

**** La valeur relative à ce composé a été déterminée par A. Foucaud et P. Le Guellec (54).

***** Ces composés ont été étudiés antérieurement par H. Le Moal (4).

CINQUIEME PARTIE

DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS

Dans un premier chapitre, nous étudierons les relations entre la structure et la réactivité des composés éthyléniques (I) et (III). L'interprétation des résultats relatifs à ces composés permet de préciser le comportement des dicyanopropanoates (II) en milieu alcalin.

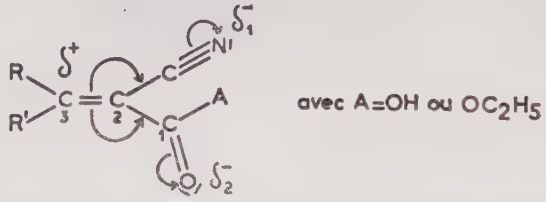
Les propriétés chimiques et physicochimiques des composés (II) et de quelques dérivés seront discutées dans un deuxième chapitre.

I. - RELATIONS ENTRE LA STRUCTURE ET LA REACTIVITE DES ESTERS NITRILES ETHYLENIQUES (I) ET DES ACIDES CORRESPONDANTS

1) MÉCANISME DES RÉACTIONS ÉTUDIÉES.

La polarisation des groupements nitrile et carbonyle des composés à structures conjuguées (II) et (III) se transmet le long de la chaîne carbonée grâce aux électrons π ; le carbone 3 constitue ainsi un centre électrophile.

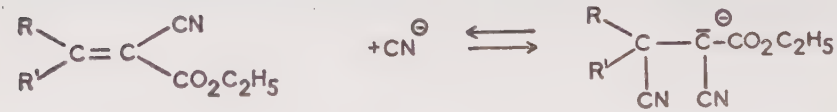
Cette polarisation peut être représentée à l'aide du schéma suivant :



et explique la fixation des agents nucléophiles OH^- et CN^- sur le carbone 3.

a) *Cyanuration des esters* (I).

L'addition nucléophile s'effectue conformément à la réaction :

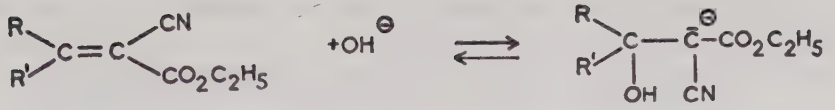


La réversibilité de la réaction a été mise en évidence au cours des études chimiques ; les données spectrophotométriques (3e partie) et potentiométriques (4e partie) ont permis de montrer l'existence d'un ion mésomère résultant de l'addition de l'ion CN^- sur le composé éthylénique.

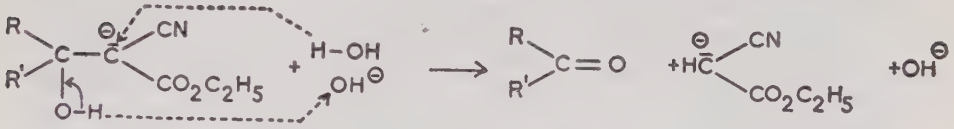
La loi cinétique observée est compatible avec le schéma réactionnel proposé ; la réaction est bien, en effet, du premier ordre par rapport à l'ester et à l'ion CN pendant la majeure partie de son déroulement.

b) *Hydrolyse des esters* (I).

La cinétique est sensiblement du second ordre vis-à-vis de l'ester et de l'ion hydroxyle. Il semble logique d'admettre que le schéma suivant représente la phase cinétique de cette addition :



D'après le principe de la « reversibilité microscopique » (60), la coupure de ce composé peut s'effectuer suivant le mécanisme inverse des réactions d'hydroxyalkylation comme l'aldolisation ou comme la première phase de la condensation des cétones sur le cyanacétate d'éthyle (61).



L'addition nucléophile des ions OH^- sur la double liaison s'accompagne de la saponification de la fonction ester. Nous avons admis le mécanisme généralement proposé (62) pour cette réaction, en considérant la cinétique comme étant l'ordre 1 par rapport à l'ester et à l'ion hydroxyle.

Remarque. — Certaines réactions d'hydroxyalkylation sont catalysées à la fois par les acides et par les bases. A ce propos, il convient de remarquer que la coupure de la double liaison des esters (I), avec formation de cétone, s'effectue également en milieu acide (1re partie, chapitre III).

c) *Hydrolyse des acides* (III).

L'hydrolyse étant conduite au moyen de potasse concentrée, l'ordre de la réaction par rapport à l'ion OH^- n'a pu être déterminé. Nous avons cependant vérifié qu'une augmentation de la concentration des ions hydroxyles entraîne un accroissement de la vitesse de la réaction.

L'addition des ions OH^- sur le carbone 3 et la formation de cétone lors de cette hydrolyse peuvent s'expliquer en invoquant les mécanismes déjà proposés pour les esters. La transformation de l'acide en cétone est très lente, comparée à l'évolution de l'ester correspondant, et il est donc vraisemblable d'admettre que les ions OH^- attaquent les molécules d'acides non ionisées, peu nombreuses en milieu très alcalin.

Les mécanismes des diverses réactions étant proposés, il nous a paru intéressant de dégager l'influence de la nature des radicaux R et R' sur la réactivité des composés étudiés.

La plus ou moins grande facilité de l'attaque nucléophile sur le carbone 3 dépend :

1°) Des effets électroniques des groupements R et R' qui modifient la polarité de ce carbone.

2°) Des effets stériques de ces groupements qui provoquent un empêchement plus ou moins grand à l'approche du réactif.

2) INFLUENCE DE LA NATURE DE R et R' SUR LA POLARITÉ DU CARBONE 3.

Les constantes d'ionisation des acides (III), l'absorption dans l'infra-rouge (bande de vibration C = O) des esters (I) en solution dans CCl_4, les spectres d'absorption dans l'ultra-violet des esters (I) et des acides (III) permettent de préciser cette influence.

Lorsque R varie, R' restant invariant, la polarité positive du carbone 3 est modifiée ; plus le radical R est donneur d'électrons, mieux il compense le déficit électronique de ce carbone. De plus, son effet se transmet le long de la chaîne carbonée et la fréquence ν (C = O) de l'ester (I) ou de l'acide (III) doit abaisser car le « poids » de la structure limite $>\overset{+}{C}-\overset{-}{\underset{|}{O}}|$ augmente. Corrélativement, comme il est signalé dans la littérature (36), l'acide (III) s'affaiblit, les électrons de la liaison O — H étant moins attirés par le groupement carbonyle. Il est à noter que l'influence de R sur l'état électronique du groupement ester ou acide doit être plus marquée lorsque le radical est conjugué avec la liaison éthylénique, ce qui est généralement le cas. Au contraire un radical R attracteur d'électrons accentue le déficit électronique sur le carbone 3, élève la fréquence ν (C = O) et diminue le pK de l'acide (III).

a) *Constantes d'ionisation des acides (III) (tableaux XXVI et XXVII, p. 116 et 117).*

α) R = X.C_6H_4, R' = CH_3

L'acidité des acides nitriles éthyléniques correspondants décroît lorsque X varie dans l'ordre :

NO_2, Cl, H, CH_3 et OCH_3.

L'effet du substituant X est donc conforme aux prévisions. Il convient cependant de remarquer que les différences observées entre les pK des différents acides sont quelquefois du même ordre de grandeur que les incertitudes expérimentales.

β) *Acides non substitués dans le groupement phényle.*

L'acide trans cinnamique ($K = 3{,}65.10^{-5}$ dans l'eau) est un acide plus faible que l'acide acrylique ($K = 5{,}56.10^{-5}$), l'acide cis cinnamique étant nettement plus fort ($K = 13{,}2.10^{-5}$). Dippy (63) a donné l'interprétation de ces résultats expérimentaux. L'acide trans cinnamique a une structure plane et le groupement phényle manifeste un effet (+ M) ; il est donc donneur d'électrons par effet

mésomère. La molécule d'acide cis n'est pas plane, la conjugaison entre le noyau benzénique et la chaîne latérale est fortement diminuée ; C_6H_5 est attracteur d'électrons comme dans la plupart des composés saturés substitués par un radical phényle.

Ainsi apparaît un facteur stérique « interne » qui gouverne l'effet électronique du substituant. Il est à noter que cet effet stérique, qui se traduit par un défaut de conjugaison (inhibition de résonance), a été invoqué dans de très nombreux cas.

Ionisation des acides méthyl et phénylcinnamiques.

Le groupement méthyle est donneur d'électrons par effet inductif et par hyperconjugaison. Il est donc normal d'observer un affaiblissement de l'acidité si l'on remplace l'hydrogène du carbone 3 par le radical CH_3. L'introduction d'un groupement phényle ne modifie pratiquement pas l'acidité. Il semble logique d'admettre qu'une double substitution phénylée du carbone 3 entraîne un défaut de planéité et atténue l'effet mésomère (+ M) des groupements C_6H_5.

Ionisation des acides cyano-2 propène-2 oïques.

Pour ces composés l'inhibition de résonance, consécutive à une disubstitution phénylée sur le carbone 3, se manifeste d'une manière particulièrement sensible ; l'acide diphénylé, $R = R' = C_6H_5$ ($pK = 2{,}55$), est en effet nettement plus fort que l'acide monophénylé, $R = C_6H_5$, $R' = H$ ($pK = 2{,}82$).

Lorsque la deuxième substitution est méthylée ($R = C_6H_5$, $R' = CH_3$), l'abaissement du pK, déjà expliqué pour les acides cinnamiques correspondants, se retrouve. Le remplacement de $R' = H$ par $R' = C_6H_5.CH_2$ ($R = C_6H_5$) renforce très faiblement l'acidité, l'effet du deuxième groupement phényle non conjugué avec la double liaison étant peu marqué. Cette dernière interprétation se trouve confirmée par la valeur du pK obtenue pour l'acide dibenzylé.

b) *Spectres infra-rouges des composés* (I).

L'examen des valeurs figurant au tableau III, p. 25, relatives aux fréquences $\nu(C=O)$ des esters, avec $R = X.C_6H_4$, $R' = CH_3$, pour lesquels nous avons proposé la structure I_1 (appelée trans au cours de l'exposé), confirme les résultats obtenus par potentiométrie. La constante d'ionisation des acides et la fréquence C = O des esters varient bien dans le même sens.

Ces résultats se trouvent d'ailleurs confirmés par l'étude des spectres infra-rouges des cyano-2 phényl-3 et cyano-2 diphényl-3,3 propène-2 oates d'éthyle en solution dans CCl_4.

R	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5
R'	CH_3	H	C_6H_5
pK de l'acide	2,96	2,82	2,55
$\nu C=O$ (cm^{-1}) de l'ester	1729	1733	1736

c) *Spectres ultra-violets.*

Il est maintenant tout à fait admis qu'une inhibition de résonance, se manifestant pour une molécule à structure conjuguée, entraîne la diminution de l'intensité de la bande K de conjugaison et, le plus souvent, le déplacement de cette bande vers les courtes longueurs d'onde.

Les spectres ultra-violets des acides (III) (tableau XXIII p. 91, et fig. 9, p. 90) montrent l'inhibition de résonance consécutive à une disubstitution du carbone 3, comme nous l'avons déjà signalé. Le remplacement de R' = H par R' = CH_3 et R' = $C_6H_5.CH_2$ diminue fortement l'intensité du maximum d'absorption qui est déplacé vers les faibles longueurs d'onde. Une deuxième substitution phénylée abaisse également le coefficient d'extinction moléculaire ε_M du maximum d'absorption.

Les mêmes observations se retrouvent pour les esters.

Le tableau ci-dessous indique, à titre d'exemple, les résultats relatifs aux trois esters nitriles éthyléniques ; λ_M désigne la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption.

R	C_6H_5	C_6H_5		C_6H_5
R'	H	CH_3		C_6H_5
		F = 46—47°	huile	
λ_M ($m\mu$)	303	282,5	280	303
$10^{-4}.\varepsilon_M$	2,26	1,11	0,93	1,30

Remarque. — L'influence des substituants X sur la position des maxima d'absorption des acides pour lesquels R = $X.C_6H_4$, R' = CH_3 (tableau XXIII) ne présente aucune anomalie. Les substituants X = CH_3 ou Cl déplacent la bande d'absorption légèrement vers le visible. L'effet auxochrome des groupements NO_2 ou OCH_3 est nettement marqué.

En conclusion, il ressort des considérations précédentes les deux faits essentiels suivants :

1°) Dans la série $R = X.C_6H_4$, $R' = CH_3$, les facteurs stériques « internes » qui inhibent la résonance et conditionnent la transmission des effets électroniques des groupements R et R', restent vraisemblablement des invariants lorsque X varie.

La polarité positive du carbone 3 doit donc augmenter dans l'ordre :

$$X = CH_3 \text{ et } OCH_3 < H < Cl < NO_2.$$

2°) Pour les composés où $R = C_6H_5$ et $R' = H, CH_3, C_6H_5$ et $C_6H_5.CH_2$, la polarité du carbone 3 dépend des effets polaires propres au groupement R et de la transmission de ces effets le long de la chaîne conjuguée. Les effets électroniques sont modifiés par les effets stériques des groupements R' qui inhibent plus ou moins la résonance du système. Les mesures physicochimiques, dont nous avons précédemment discuté les résultats, montrent que la positivité du carbone 3 doit augmenter dans l'ordre :

$$R = CH_3 < H \quad \text{et} \quad C_6H_5.CH_2 < C_6H_5$$

3) DISCUSSION DES RÉSULTATS RELATIFS A LA CINÉTIQUE.

(Tableaux XXII p. 89 et XXIV p. 105).

a) *Esters (I) et acides (III) pour lesquels* $R = X.C_6H_4$, $R' = CH_3$

α) Lors des différentes additions nucléophiles sur ces composés on peut considérer que l'effet stérique, au sens de Kehrmann, des groupements R et R' reste invariant lorsqu'on change de substituant X. Dans ces conditions, il n'est pas surprenant de trouver que les vitesses de réaction augmentent lorsque le substituant X accroît la positivité du carbone 3.

Elles suivent l'ordre $X = NO_2 > Cl > H > OCH_3$

à la fois pour les acides (III) (action des ions OH^-) et pour les esters (I) (cyanuration). Il faut remarquer que les résultats relatifs à l'addition nucléophile des ions OH^- (K_5) et à la saponification du groupement ester (K_4) sont imprécis et n'ont qu'une valeur indicative. Cependant, l'ordre précédemment donné reste valable à la fois pour K_4 et K_5.

β) Il est possible de justifier de la même manière la valeur des constantes de vitesse K_1 obtenues lors de l'étude des acides $R = R' = X.C_6H_4$, avec $X = NO_2, H, OCH_3$.

γ) La différence de comportement des esters, $R = X.C_6H_4$, $R' = CH_3$, isomères géométriques, vis-à-vis des ions CN^- et OH^- n'a fait l'objet que d'une étude très fragmentaire. Dans les 2 cas étudiés, les variations des constantes de vitesse restent faibles et

quelquefois à la limite des erreurs expérimentales. Etant donné le caractère sommaire de l'étude faite, les résultats obtenus paraissent difficiles à interpréter.

b) *Esters (I) et acides (III) où* $R = C_6H_5$, $R' = H$, CH_3 et C_6H_5

L'influence de la nature du radical R' sur la polarité positive du carbone 3 a été précédemment discutée. Si l'effet électronique du groupement R' intervenait seul, la vitesse des diverses réactions nucléophiles devrait augmenter en respectant l'ordre $R' = CH_3 < H < C_6H_5$. Il n'en est rien, l'ordre observé est $R' = C_6H_5 < CH_3 < H$ et les écarts sont suffisamment grands pour être mis en évidence, même en effectuant des mesures très imprécises.

Les résultats obtenus s'interprètent très facilement si l'on fait intervenir l'effet stérique « externe » qui se caractérise par un empêchement plus ou moins grand à l'approche du réactif nucléophile. Au radical R' le plus encombrant, C_6H_5, correspond la vitesse la plus lente et, inversement, les composés monosubstitués $R' = H$ évoluent le plus rapidement.

Il semble donc que l'effet stérique, au sens de Kerhmann, des radicaux R et R', ait une influence déterminante sur la vitesse des additions nucléophiles.

c) *Esters (I) et acides (III) pour lesquels* $R = C_6H_5$, $R' = C_6H_5.CH_2$ et $R = R' = C_6H_5.CH_2$

Dans la 3e partie, p. 102 et 103 notamment, nous avons partiellement discuté les résultats se rapportant à l'étude de ces composés.

En milieu alcalin les spectres ultra-violets des esters (I), des acides (III) ainsi que des cétones correspondantes, avec $R = C_6H_5$, $R' = C_6H_5.CH_2$ et $R = R' = C_6H_5.CH_2$, mettent en évidence une modification de structure de ces composés. L'acidité prévue de l'un des hydrogènes lié, d'une part au noyau benzénique et, d'autre part, au carbone 3 (ou au groupement carbonyle pour les cétones) explique la formation relativement aisée d'un ion stabilisé par résonance (page 102).

L'existence de cet ion se traduit par une absorption anormale de ces composés lorsqu'ils sont dissous dans des milieux de pH suffisamment élevés et les longueurs d'onde relatives au maximum d'absorption de ces solutions sont supérieures à 300 mμ.

Cet ion semble en équilibre avec la molécule (I) ou (III) correspondante. Cette hypothèse permet d'expliquer l'existence d'une deuxième phase cinétique lors de l'hydrolyse et de la cyanuration des composés (I), la première phase correspondant à la formation de l'ion. De plus, la cyanuration des esters (I) conduit aux dicyanopropanoates (II) avec des rendements quantitatifs (4) (6) et, lors de leur hydrolyse, la formation de cétone est bien observée.

Les mesures cinétiques effectuées ne permettent pas toutefois de calculer les constantes de vitesse relatives aux additions nucléophiles. Un tel calcul nécessiterait, comme nous l'avons déjà signalé (p. 104), une étude cinétique des réactions équilibrées entre l'ion mésomère et les molécules non ionisées, à partir desquelles il peut se former. Devant les difficultés prévisibles nous avons renoncé à cette étude.

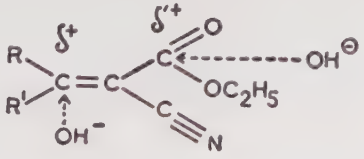
Remarques. — 1°) L'existence d'ions mésomères pour l'acide (III) et la cétone correspondante peut être mise en évidence, uniquement en milieu très alcalin (potasse 2,12 M). L'ionisation facile de l'ester (I) peut être due à l'influence du groupement ester qui entraîne une désaturation électronique plus marquée du carbone 3.

2°) Les résultats relatifs à la cinétique semblent indiquer que l'ionisation des composés étudiés n'est pas instantanée. A ce propos, l'examen des figures 6, 7 et 8 (p. 87, 88 et 89) d'une part, et des mesures effectuées lors de l'hydrolyse et de la cyanuration des esters nitriles éthyléniques (p. 104) d'autre part, est très significatif. Il a d'ailleurs été montré (64) que les transferts de protons ne sont pas nécessairement des réactions très rapides.

4) CONSIDÉRATIONS SUR LA PRÉPARATION DES ACIDES NITRILES (III).

Les résultats de la cinétique permettent d'expliquer les rendements observés lors de la saponification des esters nitriles éthyléniques (I).

La formation d'acide (III) et de cétone résulte de l'attaque nucléophile des carbones 1 et 3 respectivement, suivant le schéma :



Plus les groupements R et R' sont attracteurs d'électrons, plus l'acide correspondant est fort et plus les charges δ^+ et δ'^+ deviennent importantes. Pour une série de composés ($R = X.C_6H_4$, $R' = CH_3$) où les effets stériques à l'approche de l'ion OH^- restent invariants, la vitesse de saponification de la fonction ester et la vitesse de coupure de la double liaison doivent évoluer dans le même sens lorsqu'on modifie le substituant X. Dans ces conditions, l'influence de ce substituant sur le rendement en acide est difficilement prévisible a priori.

Lorsque les facteurs stériques « externes » sont modifiés, il est possible de prévoir l'évolution du rendement en acide. Les acides cyano-2 phényl-3 butène-2 oïques ($R = X.C_6H_4$, $R' = CH_3$) sont obtenus avec des rendements assez faibles (30 % maximum) par rapport à celui de l'acide diphénylé ($R = R' = C_6H_5$) correspondant (87 %). Les conditions stériques d'environnement du carbone 1 pouvant être considérées comme pratiquement invariantes, lorsqu'on passe d'une série à l'autre, la vitesse de saponification de la fonction ester semble devoir être a priori plus grande pour l'ester diphénylé, l'acide correspondant étant le plus fort (pK = 2,55). La vitesse de coupure devrait donc varier dans le même sens mais l'environnement stérique du carbone 3 a une influence prépondérante. Ainsi, comme le montre l'étude cinétique, la réaction de coupure se trouve considérablement ralentie, ce qui permet d'expliquer d'une manière satisfaisante les excellents rendements relatifs aux acides diphénylés (26).

II. — RESULTATS RELATIFS AUX DICYANOPROPANOATES (II) ET AUX ACIDES SUCCINIQUES (VIII)

1) ETUDE PHYSICOCHIMIQUE DES ESTERS DINITRILES

$$(R)(R')(CN).CH(CN).CO_2R''$$

Nous avons déjà signalé l'ionisation de ces composés en milieu basique. L'ion, stabilisé par mésomérie p. 102, peut être mis en évidence par la spectrophotométrie ultra-violette et les dicyanopropanoates (II) sont suffisamment acides pour que leurs pK puissent être mesurés avec précision par potentiométrie.

Le tableau XXV (p. 116) relatif à ces mesures met en évidence les résultats suivants :

a) Les radicaux R et R' ont l'effet attendu sur l'ionisation des composés (II). Dans la série $R = X.C_6H_4$, $R' = CH_3$, $R'' = C_2H_5$, le pK augmente bien dans l'ordre $X = NO_2 < Cl < H < CH_3$ et OCH_3 observé pour les acides phénylacétiques substitués

$$pX.C_6H_4.CH_2.CO_2H \text{ (63)}.$$

L'écart des différents pK est très supérieur aux erreurs expérimentales et permet de classer sans ambiguité l'effet des substituants (sauf $X = CH_3$ par rapport à OCH_3).

b) L'acidité des dicyanopropanoates (II) pour lesquels $R = C_6H_5$, $R' = C_2H_5$ et R' étant un radical aliphatique ou aromatique, augmente dans l'ordre $R' = C_2H_5 < CH_3 < C_6H_5.CH_2 < H < C_6H_5$, en accord avec l'effet inductif de ces groupements défini à l'aide de l'équation de Taft (65).

c) Les esters méthyliques ($R'' = CH_3$) sont plus acides que les esters éthyliques ($R'' = C_2H_5$) correspondants. Ce résultat confirme le classement généralement admis des effets inductifs des groupements méthyle et éthyle.

2) COMPORTEMENT EN MILIEU ALCALIN DES DICYANOPROPANOATES (II).

Ces composés évoluent en milieu basique suivant 2 voies parallèles (2e partie, chapitre III, p. 42). Nous avons mis en évidence, simultanément avec la saponification attendue de la fonction ester, l'existence d'une réaction de décyanuration conduisant à l'ester nitrile éthylénique (I) lui-même instable dans le milieu réactionnel. L'étude préalable de l'hydrolyse alcaline des composés (I) a permis de préciser le comportement des esters dinitriles (II) en milieu basique.

La saponification de la fonction ester des dicyanopropanoates conduit aux dinitriles par l'intermédiaire de l'acide dinitrile (IX) instable mais que nous avons néanmoins réussi à caractériser.

L'étude cinétique de la réaction de décyanuration s'est heurtée à des difficultés insurmontables car l'acide dinitrile pur (voir 2e partie, chapitre III) n'est pas isolable ; ainsi, l'un des objectifs de recherche que nous nous étions proposés primitivement n'a pas été atteint dans sa totalité. Cependant, l'étude du comportement en milieu basique des dicyanopropanoates (II) a permis de dégager les 2 résultats importants suivants :

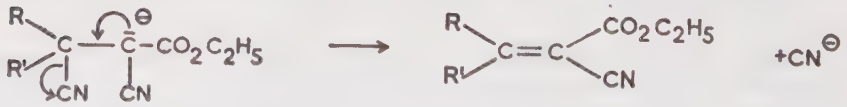
1 — Dans un milieu réactionnel donné (carbonate de sodium normal en solution hydroalcoolique), l'importance de la réaction de décyanuration dépend de la structure de l'ester dinitrile (II). Le dérivé dibenzylé $R = R' = C_6H_5.CH_2$ (pK = 8,77), après 20 minutes d'ébullition, est entièrement transformé en succinonitrile correspondant avec un rendement supérieur à 85 %. L'évolution des dicyanopropanoates pour lesquels $R = R' = C_6H_5$ (pK = 7,88) et $R = p\ NO_2.C_6H_4$, $R' = CH_3$ (pK = 7,31) est beaucoup plus lente. En effet, après 1 h 30 mn de réaction, il est encore possible de caractériser, à côté de quantités importantes d'acide nitrile éthylénique (III) (ou de cétone) résultant de la décyanuration (70 % d'acide (III) pour le dérivé diphénylé), le produit de départ non transformé.

2 — Dans les milieux fortement alcalins (solution de soude à 10 %), la réaction de décyanuration devient importante et, d'une manière générale, les esters dinitriles (II) conduisent principalement aux cétones correspondantes (2e partie, chapitre III, p. 43).

Ces résultats suggèrent l'interprétation suivante :

En milieu basique, les esters dinitriles (II) sont plus ou moins partiellement ionisés. La fonction ester de la molécule non ionisée est saponifiée avec formation d'acide dinitrile (IX) puis de dinitrile (V). Ainsi, les composés (II) ayant une constante d'ionisation faible peuvent se transformer en dinitrile (V) plus rapidement que leurs homologues plus acides.

Par contre, c'est l'ion chargé négativement qui se décyanure et l'ion CN^- est éliminé suivant le schéma réactionnel :



On comprend dès lors :

1°) qu'en milieu très alcalin, l'ionisation pratiquement totale des esters dinitriles (II) rende la réaction de décyanuration très importante,

2°) que cette réaction ne puisse être mise en évidence lorsque les dicyanopropanoates évoluent en milieu acide.

En conclusion, bien que l'étude cinétique complète de la réaction de décyanuration n'ait pas été faite pour les raisons déjà invoquées, l'influence de l'ionisation des dicyanopropanoates sur leur évolution en milieu basique a pu être précisée.

3) SAPONIFICATION DES DINITRILES. OBTENTION DES ACIDES SUCCINIQUES.

L'étude du comportement des dicyanopropanoates en milieu alcalin a permis de fixer les conditions opératoires optimales pour obtenir les diacides succiniques disubstitués.

La discussion des résultats conduit à réaliser cette préparation en deux étapes :

1°) La saponification des esters dinitriles (II) à l'aide d'agents assez faiblement basiques (carbonate de soude), afin de limiter la réaction parasite de décyanuration. Ainsi que nous l'avons déjà signalé, la présence de cyanure de potassium en excès améliore très sensiblement le rendement car le passage du dicyanopropanoate (II) à l'ester nitrile éthylénique (I) s'effectue suivant une réaction réversible. Réalisée dans ces conditions, la saponification ne dépasse pas le stade du dinitrile succinique (V).

2°) L'hydrolyse totale du dinitrile, au moyen de la soude concentrée, donne l'acide succinique disubstitué (VIII).

Ce mode opératoire nous a permis de préparer tous les diacides (VIII) étudiés, à l'exception de l'acide méthyl-2 paranitrophényl-2 butanedioïque obtenu par hydrolyse sulfurique du dicyanopropanoate (II) correspondant.

De plus, l'étude de l'hydrolyse ménagée des dinitriles a mis en évidence le comportement particulier du phénylsuccinonitrile. En effet, alors que les composés azotés intermédiaires entre le dinitrile (V) et le diacide (VIII) (amide nitrile, imide, acide amide), sont obtenus lors de la saponification des succinonitriles disubstitués, le dérivé monophénylé conduit très facilement à l'acide phénylsuccinique. Il n'a pas été possible d'isoler de produit correspondant à une hydrolyse partielle du phénylsuccinonitrile.

Ainsi, comme l'ont souligné F. Salmon-Legagneur (48), H. Le Moal (4) et A. Foucaud (6), l'introduction d'une deuxième substitution sur le « squelette succinique » modifie profondément la réactivité des composés correspondants.

4) CONSTANTES D'IONISATION DES ACIDES ET ESTERS ACIDES SUCCINIQUES (tableau XXVIII, p. 117).

Nos mesures ont porté sur un nombre assez réduit de composés (trois diacides et six esters acides). Cependant les résultats obtenus complètent utilement les recherches déjà faites dans ce domaine (4) (6) (54).

L'introduction d'un substituant, en position para sur le groupement phényle, modifie les effets polaires des groupements R et R', sans modifier les conditions stériques d'intéraction entre les groupements carboxyles. L'étude des acides méthyl-2 phényl-2 butanedioïques substitués a permis de discuter les influences purement électroniques des groupements R et R' sur l'ionisation de ces diacides.

a) *Ionisation des diacides.*

L'introduction d'un substituant en position para sur le noyau benzénique modifie les 2 constantes expérimentales K_1 et K_2 dans le même sens. L'ordre attendu pour les acidités est respecté et l'on a bien :

$$X = NO_2 > Cl > H > CH_3 \text{ et } CH_3O$$

b) *Ionisation des esters acides.*

A chaque diacide étudié correspondent les deux esters acides isomères de formules (XVI') et (XVII').

$(pX.C_6H_4)(CH_3)C(CO_2H).CH_2.CO_2CH_3$ (XVI')

$(pX.C_6H_4)(CH_3)C(CO_2CH_3).CH_2.CO_2H$ (XVII')

La synthèse univoque des composés (XVI') et (XVII') non substitués (X = H) a été réalisée par A. Foucaud et P. Le Guellec (54).

La structure (XVI') ou (XVII') des esters acides substitués peut être déduite de l'examen des résultats relatifs à leur ionisation. Ainsi, l'introduction d'un substituant X = Cl doit renforcer l'acidité des deux esters acides isomères et principalement celle du composé de structure (XVI') pour lequel le groupement carboxyle est plus proche du groupement phényle substitué. Les résultats, figurant au tableau XXVIII, p. 117, conduisent à attribuer la structure (XVI') au monoester dont le pK est 4,00 et la structure (XVII') à l'ester isomère (pK = 4,38).

c) *Interaction des groupements carboxylés des diacides.*

H. Le Moal (4) (66) a étudié en détail l'ionisation des acides succiniques dissymétriquement substitués.

Si K_1 et K_2 désignent les deux constantes d'ionisation relatives au diacide, K' et K'' celles des esters acides de structure (XVI') et (XVII'), les travaux de H. Le Moal et les considérations avancées

par Barton (67) montrent que les valeurs du rapport K_1/K_2 et de l'expression $\triangle = [K_1 - (K' + K'')]10^5$ permettent d'évaluer l'interaction entre les 2 groupements carboxylés.

L'ordre de grandeur du rapport K_1/K_2 reste grossièrement le même pour tous les acides méthylphénylsucciniques. Les valeurs obtenues sont intermédiaires entre celles relatives à l'acide monophénylé et à l'acide diphénylé (tableau XXVIII). L'acide phénylbenzylsuccinique et les acides étudiés ont des rapports K_1/K_2 tout à fait comparables.

Les observations faites pour le rapport K_1/K_2 se retrouvent pour $\triangle$. Toutefois, il convient de remarquer que cette grandeur varie d'une manière beaucoup plus sensible avec le substituant et la valeur de $\triangle$ est d'autant plus élevée que le diacide correspondant est plus fort.

CONCLUSION

Les résultats essentiels de ce travail, consacré à l'étude de quelques cyano-2 propène-2 oates d'éthyle et des dicyano-2,3 propanoates d'éthyle correspondants, peuvent être ainsi résumés :

1°) Dans la première partie, nous avons exposé la synthèse de quelques cyano-2 propène-2 oates d'éthyle substitués de formule : $(R)(R')C = C(CN).CO_2C_2H_5$ (I) non encore signalés.

Leur préparation a été réalisée en utilisant la méthode de Cope.

Nous avons isolé, dans certains cas, deux esters isomères. Les résultats expérimentaux, relatifs notamment à l'absorption de la lumière ultra-violette et infra-rouge, montrent que l'isomèrie est de nature géométrique et nous avons pu préciser la structure respective des deux isomères.

2°) La désaturation électronique du carbone 3 rend possibles les additions nucléophiles sur la double liaison des esters nitriles éthyléniques (I).

a) L'action de l'ion cyanure conduit aux dicyano-2,3 propanoates d'éthyle (II).

b) L'action de l'ion hydroxyle entraîne simultanément : la coupure de la liaison éthylénique avec formation de la cétone correspondante et la saponification de la fonction ester avec formation de l'acide cyano-2 propène-2 oïque de formule : $(R)(R')C = C(CN).CO_2H$ (III) qui évolue à son tour dans le milieu réactionnel.

Le mécanisme de ces réactions a été établi et discuté.

3°) L'étude de l'hydrolyse alcaline des dicyanopropanoates (II) a été exposée dans la deuxième partie. Nous avons mis en évidence l'existence de deux réactions parallèles :

— d'une part, la saponification de la fonction ester donne les acides dicyano-2,3 propanoïques non isolables qui conduisent, par décarboxylation, aux succinonitriles. La saponification totale des succinonitriles aboutit aux acides succiniques correspondants.

— d'autre part, une réaction de décyanuration conduit à l'ester nitrile éthylénique (I) qui évolue à son tour dans le milieu réactionnel. La décyanuration du dicyanopropanoate (II) abaisse, souvent d'une manière considérable, le rendement en succinonitrile et, par voie de conséquence, en diacide.

Cette étude nous a permis de déterminer les conditions opératoires optimales pour obtenir les acides succiniques dissymétriquement substitués et les préparer ainsi avec des rendements satisfaisants.

Il a été également possible d'isoler, au cours de l'hydrolyse acide des dicyanopropanoates et des acides dicyanopropanoïques, et de l'hydrolyse alcaline ménagée des succinonitriles, un certain nombre de dérivés azotés intermédiaires (diamides esters, amides, amides nitriles, imides et quelquefois acides amides). Nous avons précisé le comportement de ces composés en milieu basique.

4°) Nous avons étudié dans la troisième partie, la cinétique de l'action des agents nucléophiles CN^- et OH^- sur les esters et acides nitriles éthyléniques (I) et (III). Les dosages relatifs à cette cinétique ont été effectués par spectrophotométrie ultra-violette. La méthode utilisée a été décrite et les conditions opératoires précisées.

Les diverses grandeurs physicochimiques déterminées : constantes d'ionisation, spectres ultra-violets et infra-rouges, nous ont permis d'interpréter les résultats obtenus lors des recherches cinétiques.

a) Pour les esters (I) et les acides (III) avec R = para $X.C_6H_4$ et R' = CH_3, la modification de la nature de X (NO_2, Cl, H, CH_3 ou CH_3O) entraîne une variation corrélative de la polarité du groupement R, tout en laissant invariants les autres facteurs de structure.

Lorsque X varie, les valeurs des constantes de vitesse observées se classent dans l'ordre correspondant à $X = NO_2 > Cl > H > CH_3$ ou OCH_3. L'effet électronique des substituants X, qui modifient la densité électronique du carbone 3, permet d'expliquer ce classement relatif.

b) Lorsqu'on change la nature de R', R restant invariant ($R = C_6H_5$; $R' = H, CH_3, C_6H_5$), les mesures physicochimiques (constantes d'ionisation et spectres ultra-violets) mettent en évidence l'existence d'une inhibition de résonance (effet stérique « interne »), consécutive à une disubstitution sur le carbone 3, ce qui modifie l'effet polaire des radicaux R et R'.

La variation de la densité électronique du carbone 3 ayant été ainsi précisée, les résultats de la cinétique s'interprètent en invoquant les effets stériques, au sens de Kehrmann, des groupements R et R'. Cet effet stérique « externe » est fonction des dimensions spatiales de R et R'. C'est le facteur déterminant lors de l'addition nucléophile des ions OH^- et CN^-.

Les résultats relatifs à l'étude cinétique permettent, en outre, d'interpréter et même de prévoir dans certains cas le rendement en acide (III) obtenu lors de la saponification des esters (I). C'est ainsi que l'important effet stérique « externe », consécutif à une double substitution phénylée ($R = R' = C_6H_5$), rend possible l'obtention de l'acide nitrile éthylénique (III) diphénylé avec d'excellents rendements.

Enfin, il convient également de signaler les deux résultats importants suivants :

α) Les composés pour lesquels $R = C_6H_5$ $R' = C_6H_5.CH_2$ et $R = R' = C_6H_5.CH_2$ présentent, en milieu basique, un comportement particulier que nous avons discuté. La spectrophotométrie ultraviolette montre l'existence d'un ion mésomère résultant de l'ionisation de l'un des hydrogènes du groupement méthylène lié d'une part au noyau benzénique et d'autre part au carbone 3.

β) Il n'a pas été possible d'étudier la cinétique de la réaction de décyanuration. Cependant, l'influence de l'ionisation des dicyanopropanoates sur leur comportement en milieu basique a été mise en évidence et discutée.

5°) Nous avons déterminé les constantes d'ionisation de quelques acides et esters acides méthylphénylsucciniques substitués en position para sur le noyau benzénique. Ces mesures nous ont permis de discuter l'influence d'une telle substitution sur l'ionisation et sur l'interaction des deux groupements carboxylés du diacide d'une part, et de préciser la structure des esters acides étudiés d'autre part.

Au cours de ce travail de nombreux composés ont été obtenus par des méthodes nouvelles ou avec des rendements améliorés.

Les substances nouvelles suivantes ont été préparées, isolées et étudiées :

Le cyano-2 phényl-3 butène-2 oate d'éthyle ($F = 46$-$47°$) ($C_{13}H_{13}O_2N$)

Les deux cyano-2 paranitrophényl-3 butène-2 oates d'éthyle isomères géométriques ($C_{13}H_{12}O_4N_2$)

Les deux cyano-2 parachlorophényl-3 butène-2 oates d'éthyle isomères géométriques ($C_{13}H_{12}O_2NCl$)

Le cyano-2 paraméthylphényl-3 butène-2 oate d'éthyle obtenu sous 2 formes ($C_{14}H_{15}O_2N$)

Le cyano-2 paraméthoxyphényl-3 butène-2 oate d'éthyle obtenu sous 2 formes ($C_{14}H_{15}O_3N$)

Le cyano-2 paraaminophényl-3 butène-2 oate d'éthyle ($C_{13}H_{14}O_2N_2$)

Le cyano-2 parahydroxyphényl-3 butène-2 oate d'éthyle ($C_{13}H_{13}O_3N$)

L'acide cyano-2 paranitrophényl-3 butène-2 oïque ($C_{11}H_8O_4N_2$)

L'acide cyano-2 parachlorophényl-3 butène-2 oïque ($C_{11}H_8O_2NCl$)

L'acide cyano-2 paraméthylphényl-3 butène-2 oïque ($C_{12}H_{11}O_2N$)

L'acide cyano-2 paraméthoxyphényl-3 butène-2 oïque ($C_{12}H_{11}O_3N$)

L'acide cyano-2 diphényl-3,3 propène-2 oïque ($C_{16}H_{11}O_2N$)

L'acide carbamoyl-2 diphényl-3,3 propène-2 oïque ($C_{16}H_{13}O_3N$)

L'acide cyano-2 diphényl-3,4 butène-2 oïque ($C_{17}H_{13}O_2N$)

L'acide benzyl-3 cyano-2 phényl-4 butène-2 oïque (2 formes) ($C_{18}H_{15}O_2N$)

Le dicyano-2,3 paranitrophényl-3 butanoate d'éthyle ($C_{14}H_{13}O_4N_3$)

Le dicyano-2,3 parachlorophényl-3 butanoate d'éthyle ($C_{14}H_{13}O_2N_2Cl$)

Le dicyano-2,3 paraméthylphényl-3 butanoate d'éthyle ($C_{15}H_{16}O_2N_2$)

Le dicyano-2,3 paraméthoxyphényl-3 butanoate d'éthyle ($C_{15}H_{16}O_3N_2$)

Le dicarbamoyl-2,3 phényl-3 propanoate d'éthyle ($C_{13}H_{16}O_4N_2$)

Le dicarbamoyl-2,3 phényl-3 butanoate d'éthyle ($C_{14}H_{18}O_4N_2$)

Le dicarbamoyl-2,3 paranitrophényl-3 butanoate d'éthyle ($C_{14}H_{17}O_6N_3$)

Le dicarbamoyl-2,3 parachlorophényl-3 butanoate d'éthyle ($C_{14}H_{17}O_4N_2Cl$)

Le dicarbamoyl-2,3 paraméthylphényl-3 butanoate d'éthyle ($C_{15}H_{20}O_4N_2$)

Le dicarbamoyl-2,3 paraméthoxyphényl-3 butanoate d'éthyle ($C_{15}H_{20}O_5N_2$)

Le dicarbamoyl-2,3 diphényl-3,3 propanoate d'éthyle ($C_{19}H_{20}O_4N_2$)

La carbamoyl-4 phényl-3 pyrrolidione-2,5 ($C_{11}H_{10}O_3N_2$)

La carbamoyl-4 méthyl-3 phényl-3 pyrrolidione-2,5 ($C_{12}H_{12}O_3N_2$)

La carbamoyl-4 méthyl-3 paranitrophényl-3 pyrrolidione-2,5 ($C_{12}H_{11}O_5N_3$)

La carbamoyl-4 méthyl-3 parachlorophényl-3 pyrrolidione-2,5 ($C_{12}H_{11}O_3N_2Cl$)

La carbamoyl-4 méthyl-3 paraméthylphényl-3 pyrrolidione-2,5 ($C_{13}H_{14}O_3N_2$)

La carbamoyl-4 méthyl-3 paraméthylphényl-3 pyrrolidione-2,5 ($C_{13}H_{14}O_4N_2$)

L'acide dicarbamoyl-2,3 diphényl-3,3 propanoïque ($C_{17}H_{16}O_4N_2$)

Le sel d'aniline de l'acide dicyano-2,3 phényl-3 propanoïque ($C_{17}H_{15}O_2N_3$)

Le sel d'aniline de l'acide dicyano-2,3 phényl-3 butanoïque ($C_{18}H_{17}O_2N_3$)

Le sel d'aniline de l'acide dicyano-2,3 paraméthylphényl-3 butanoïque ($C_{19}H_{19}O_2N_3$)

Le sel d'aniline de l'acide dicyano-2,3 benzyl-3 phényl-4 butanoïque ($C_{25}H_{23}O_2N_3$)

La cyano-4 méthyl-3 phényl-3 pyrrolidione-2,5 ($C_{12}H_{10}O_2N_2$)

La cyano-4 dibenzyl-3,3 pyrrolidione-2,5 ($C_{19}H_{16}O_2N_2$)

L'acide carbamoyl-3 cyano-2 phényl-3 butanoïque ($C_{12}H_{12}O_3N_2$)

L'acide carbamoyl-3 cyano-2 phényl-3 propanoïque ($C_{11}H_{10}O_3N_2$)

L'acide dicarbamoyl-2,3 phényl-3 propanoïque ($C_{11}H_{12}O_4N_2$)

Le méthyl-2 phényl-2 butanedinitrile ($C_{11}H_{10}N_2$)

Le méthyl-2 paranitrophényl-2 butanedinitrile ($C_{11}H_9O_2N_3$)

Le méthyl-2 parachlorophényl-2 butanedinitrile ($C_{11}H_9N_2Cl$)

Le méthyl-2 paraméthylphényl-2 butanedinitrile ($C_{12}H_{12}N_2$)

Le méthyl-2 paraméthoxyphényl-2 butanedinitrile ($C_{12}H_{12}ON_2$)

Le méthyl-2 parahydroxyphényl-2 butanedinitrile ($C_{11}H_{10}ON_2$)

Le méthyl-2 paraaminophényl-2 butanedinitrile ($C_{11}H_{11}N_3$)

La méthyl-2 phényl-2 butanediamide ($C_{11}H_{14}O_2N_2$)

La méthyl-2 paranitrophényl-2 butanediamide ($C_{11}H_{13}O_4N_3$)

La méthyl-2 parachlorophényl-2 butanediamide ($C_{11}H_{13}O_2N_2Cl$)

La méthyl-2 paraméthylphényl-2 butanediamide ($C_{12}H_{16}O_2N_2$)

La cyano-3 méthyl-3 phényl-3 propanamide (formule probable) ($C_{11}H_{12}ON_2$)

La cyano-3 méthyl-3 paranitrophényl-3 propanamide (formule probable) ($C_{11}H_{11}O_3N_3$)

La cyano-3 méthyl-3 parachlorophényl-3 propanamide (formule probable) ($C_{11}H_{11}ON_2Cl$)

La cyano-3 méthyl-3 paraméthylphényl-3 propanamide (formule probable) ($C_{12}H_{14}ON_2$)

La cyano-3 méthyl-3 paraméthoxyphényl-3 propanamide (formule probable) ($C_{12}H_{14}O_2N_2$)

La cyano-3 méthyl-3 paraaminophényl-3 propanamide (formule probable) ($C_{11}H_{13}ON_3$)

La cyano-3 diphényl-2,2 propanamide ($C_{16}H_{14}ON_2$)

La méthyl-3 parachlorophényl-3 pyrrolidione-2,5 ($C_{11}H_{10}O_2NCl$)

La méthyl-3 paraméthylphényl-3 pyrrolidione-2,5 ($C_{12}H_{13}O_2N$)

La méthyl-3 paraméthoxyphényl-3 pyrrolidione-2,5 ($C_{12}H_{13}O_3N$)

La méthyl-3 paraaminophényl-3 pyrrolidione-2,5 ($C_{11}H_{12}O_2N_2$)

L'acide carbamoyl-3 parachlorophényl-3 butanoïque ($C_{11}H_{12}O_3NCl$)

L'acide carbamoyl-3 paraméthoxyphényl-3 butanoïque ($C_{12}H_{15}O_4N$)

L'acide méthyl-2 parachlorophényl-2 butanedioïque ($C_{11}H_{11}O_4Cl$)

L'acide méthyl-2 paraméthylphényl-2 butanedioïque ($C_{12}H_{14}O_4$)

L'acide méthyl-2 paraméthoxyphényl-2 butanedioïque ($C_{12}H_{14}O_5$)

L'acide méthyl-2 parahydroxyphényl-2 butanedioïque ($C_{11}H_{12}O_5$)

L'acide méthyl-2 paraaminophényl-2 butanedioïque ($C_{11}H_{13}O_4N$)
et l'acétate correspondant ($C_{13}H_{17}O_6N$)

L'acide méthoxycarbonyl-3 méthyl-2 parachlorophényl-2 propanoïque ($C_{12}H_{13}O_4Cl$)

L'acide méthoxycarbonyl-3 méthyl-2 paraméthylphényl-2 propanoïque ($C_{13}H_{16}O_4$)

L'acide méthoxycarbonyl-3 méthyl-2 paraméthoxyphényl-2 propanoïque ($C_{13}H_{16}O_5$)

L'acide méthoxycarbonyl-3 parachlorophényl-3 butanoïque ($C_{12}H_{13}O_4Cl$)

L'acide méthoxycarbonyl-3 paraméthylphényl-3 butanoïque ($C_{13}H_{16}O_4$)

L'acide méthoxycarbonyl-3 paraméthoxyphényl-3 butanoïque ($C_{13}H_{16}O_5$)

Le méthyl-2 paraméthylphényl-2 butanedioate de diméthyle ($C_{14}H_{18}O_4$)

BIBLIOGRAPHIE

1. F. Salmon-Legagneur, *C.R. Acad. Sc.*, 1939, **208**, 1507.
2. P.A.S. Smith et J.P. Horwitz, *J. amer. chem. Soc.*, 1949, **71**, 3418.
3. E.J. Cragoe, C.M. Robb et J.M. Sprague, *J. org. Chem.*, 1950, **15**, 381.
4. H. Le Moal, *Thèse de Doctorat, Paris* 1952, *Ann. Chim.*, 1953, **12**, 8.
5. H. Le Moal et R. Carrié, *C.R. Acad. Sci.*, 1956, **242**, 2572.
6. A. Foucaud, *Thèse de Doctorat, Rennes* 1960.
7. H. Le Moal et M. Martin-Bouyer, *C.R. Acad. Sci.*, 1958, **247**, 214 et 1959, **247**, 1741.
8. E.A. Braude et E.R.H. Jones, *J. chem. Soc.*, 1944, 436.
9. E.A. Braude, E.R.H. Jones et E.S. Stern, *J. chem. Soc.*, 1946, 396.
10. E.A. Braude et J.S. Fawcett, *J. chem. Soc.*, 1950, 800 et réf. citées.
11. W.J. Jones, *J. chem. Soc.*, 1914, 1547.
12. R. Heilmann, P. Arnaud et G. Scheuerbrandt, *Bull. Soc. Chim.* 1961, 1337.
13. J.F. Miquel, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, 1369.
14. J. Zabicky, *J. chem. Soc.*, 1961, 683 et réf. citées.
15. A.C. Cope, *J. amer. chem. Soc.*, 1937, **59**, 2327.
    A.C. Cope, C.M. Hofmann, C. Wyckoff et E. Hardenbergh, *J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 3453.
16. C. Dufraisse, A. Etienne et R. Bucourt, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, 779 et *C.R. Acad. Sci.*, 1951, **232**, 2061.
17. J.T. Carrick, *J. prakt. chem.*, 1892, 2, **45**, 501.
18. E. Fiquet, *Ann. Chim.*, 1893, 6, **29**, 433.
19. C. Bertini, *Chem. Zbl.*, 1901, I, 1271.
    L. Beccari, *Chem. Zbl.*, 1902, II, 740.
20. J. Scheiber et F. Meisel, *Ber.*, 1915, **48**, 238.
21. E.P. Kohler et M. Reimer, *Amer. chem. J.*, 1905, **33**, 333.
22. W. Baker et A. Lapworth, *J. chem. Soc.*, 1925, 563.
23. A.C. Cope, *U.S. Patent*, 2.665.526 ; *Chem. Abstr.*, 1954, **48**, 11484.
    P.D. Gardner et R.L. Brandon, *J. org. Chem.*, 1957, **22**, 1704.
24. R. Carrié, *C.R. Acad. Sci.*, 1956, **243**, 1213.
25. H. Le Moal et A. Foucaud, *C.R. Acad. Sci.*, 1955, **240**, 1548.
26. R. Carrié et M. Bargain, *C.R. Acad. Sci.*, 1961, **253**, 1962.
27. F.M. Garforth et C.K. Ingold, *J. chem. Soc.*, 1948, 417.
28. G.W. Ewing et Th. Parsons Jr, *Anal. Chem.*, 1948, **20**, 423.

29. K.S. Gibson dans « *Analytical absorption spectroscopy* » (M.G. Mellon Ed.), John Wiley and Sons, Inc., New-York, 1950, p. 258.

30. E.A. Braude et E.S. Waight dans « *Progress in stereochemistry* » (W. Klyne, Ed.), Butterworths scientific publications, London, 1954, p. 126-176.

31. E.A. Braude dans « *Determination of organic structure by physical methods* » (E.A. Braude et F.C. Nachod Ed.), Academic Press, Inc., New-York, 1955, p. 131-193.

32. L.L. Ingraham dans « *Steric effects in organic chemistry* » (M.S. Newman, Ed.), John Wiley and Sons, Inc., New-York, 1956, p. 479-522.

33. *Steric effects in conjugated systems*, Proceedings of a symposium held at the University, Hull July 1958 by the Chemical Society (G.W. Gray, Ed.), Butterworths Scientific publications, London, 1958.

34. R.H. Saunders, M.L. Murray et F.F. Cleveland, *J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 3121.

35. W.M. Schubert et W.A. Sweeny, *J. amer. chem. Soc.*, 1955, **77**, 4172.

36. D. Peltier et A. Pichevin, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, 1141.

37. D.K. Banerjee, P. Sengupta et S.K. Das Gupta, *J. org. Chem.*, 1954, **19**, 1516.

38. C. Barat, *J. indian. chem. Soc.*, 1930, **7**, 321.

39. O.E. Edwards et T. Singh, *Canad. J. Chem.*, 1954, **32**, 683.

40. E. Knoevenagel, D.R.P. 161.171, *Chem. Zbl.*, 1905, II, 179 et 1702.

41. C.H. Clarke et F. Francis, *Ber.*, 1911, **44**, 274.

42. E. Knoevenagel, D.R.P. 162.281, *Chem. Zbl.*, 1905, II, 726.

43. A. Higson et J.F. Thorpe, *J. chem. Soc.*, 1906, 1455.

44. F. Dickens, L. Horton et J.F. Thorpe, *J. chem. Soc.*, 1924, 1830.

45. P.H. Cobb, *Amer. chem. J.*, 1911, **45**, 604.

46. J. Harley-Mason et A.H. Jackson, *J. chem. Soc.*, 1954, 3651.

47. R. Carrié, *C.R. Acad. Sci.*, 1960, **251**, 2981.

48. F. Salmon-Legagneur, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, 580.

49. J.A. Mc Rae, A.W. Weston et C.F. Hubbs, *Canad. J. Res.*, 1937, **XV**, 434.

50. R. Carrié et A. Foucaud, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, 1059.

51. C.A. Miller et L.M. Long, *J. amer. chem. Soc.*, 1951, **73**, 4895.

52. N.D. Cheronis et J.B. Entrikin, *Semimicro qualitative organic analysis*, 2e édition, Interscience Publishers, Inc., New-York, 1957, p. 229.

53. *Organic syntheses*, 2e édition, John Wiley and Sons, New-York, 1956, Collective Volume I, p. 170.

54. A. Foucaud et P. Le Guellec, *C.R. Acad. Sci.*, 1961, **252**, 3063.

55. E.I. Steans, dans « *Analytical absorption spectroscopy* » (M.G. Mellon, Ed.), John Wiley and Sons, Inc., New-York, 1950, chapitre 7, p. 306.

56. C.R. Guérillot, *Thèse de Doctorat, Rennes*, 1957.

57. J.J. Lingane, *Anal. Chem.*, 1947, **19**, 810.

58. J.D. Johnson et G.A. Kon, *J. chem. Soc.*, 1926, 2752.

59. S. Wideqvist, *Ark. Kemi.*, 1945, **20 B**, n° 7, 1.

60. A.A. Prost et R.G. Pearson, *Kinetics and mechanism*, John Wiley and Sons, Inc., New-York, 1953, p. 202.
P.D. Bartlett, *Organic chemistry*, John Wiley and Sons, Inc., New-York, 1953, T. 3, p. 9.

61. H. Felkin, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, 1510 et réf. citées.

62. C.K. Ingold, *Structure and mechanism in organic chemistry*, Cornell University Press, New-York, 1953, p. 746.

63. J.F.J. Dippy, *Chem. Rev.*, 1939, **25**, 151.

64. A.I. Brodsky, *J. gen. chem.* (U.S.S.R.), 1954, **24**, 421.

65. R.W. Taft Jr, dans « *Steric effects in organic chemistry* » (M.S. Newman Ed.), John Wiley and Sons, Inc., New-York, 1956, chapitre 13, p. 556-675.

66. H. Le Moal, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, 418.

67. D.H.R. Barton, *Nature*, 1947, **160**, 752.
D.H.R. Barton et G.A. Schmeidler, *J. chem. Soc.*, 1948, 1197.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

L'ÉTUDE DE LA LIAISON HYDROGÈNE PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE

Vu
Le Président de la Thèse,
H. LE MOAL.

Vu et Approuvé
RENNES, le 19 mars 1962.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Y. MARTIN.

Vu et permis d'imprimer N° 389-S-M-C
RENNES, le 19 mars 1962.
Le Recteur de l'Académie de RENNES,
H. LE MOAL.

ACHEVÉ D'IMPRIMER
LE 30 MARS 1962
SUR LES PRESSES DE
L'IMPRIMERIE COMMERCIALE
A RENNES

Dépôt légal : 1er trimestre 1962,